
·BOSTON·PUBLIC·LIBRARY·
1819·ROBERT·CHARLES·BILLINGS·1899
From the income of the
Robert Charles Billings
Fund

HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

DRITTE AUFLAGE, DRITTT BAND.

HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. F. BEILSTEIN

MITGLIED DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU ST. PETERSBURG.

DRITTE, UMGEARBEITETE AUFLAGE.

DRITTER BAND.

AROMATISCHE REIHE: ALDEHYDE, KETONE, CHINONE, CAMPHERARTEN, TERPENE, ÄTHERISCHE ÖLE, HARZE UND BALSAME, GLYKOSIDE, BITTERSTOFFE UND INDIFFERENTE STOFFE, FARBSTOFFE, GERBSTOFFE, FURANREIHE (THIOPHENKÖRPER), ALKALOÏDE.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1897.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT.

Specieller Theil.

Aromatische Reihe.

III. Aldehyde mit drei Atomen Sauerstoff.

IV. Aldehyde mit vier Atomen Sauerstoff.

H. Ketone $C_nH_{2n-18}O$.

I. Ketone $C_nH_{2n-20}O$.

K. Ketone $C_nH_{2n-22}O$.

L. Ketone $C_nH_{2n-24}O$.

VII. Diketone und Oxydiketone.

Seite

X. Chinone.

A. Chinon $C_nH_{2n-6}O_2$.

B. Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$.

XI. Campherarten.

XIII. Glykoside.

XIV. Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

XV. Farbstoffe.

XVI. Gerbstoffe.

Furanreihe. „

XVII. Einkernige Furankörper.

A. Stammkerne.

B. Alkohole.

Seite

XXI. Einkernige Thiophenkörper.

A. Thiophenkörper $C_nH_{2n-4}S$.

B. Sulfide $C_nH_{2n-12}S$.

C. Sulfie $C_nH_{2n-20}S$.

D. Sulfide $C_nH_{2n-28}S$.

E. Sulfid $C_nH_{2n-36}S$.

F. Thiophenkörper $C_nH_{2n-10}S_2$.

G. Phenole und Alkohole.

Seite

H. Säuren $C_nH_{2n-6}SO_2$ u. $C_nH_{2n-8}SO_2$.

I. Säuren $C_nH_{2n-6}SO_3$ bis $C_nH_{2n-8}SO_3$.

K. Säuren $C_nH_{2n-8}SO_4$

L. Säure $C_nH_{2n-10}SO_4$.

M. Säuren mit sechs und acht Atomen Sauerstoff.

N. Aldehyd $C_nH_{2n-6}SO$.

O. Ketone $C_nH_{2n-6}SO$.

Abkürzungen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie (und Pharmacie). Band 1—4 (1832), 49—52 (1844), 97 bis 100 (1856), 149—152 (1869), 200—205 (1880). Jährlich 4—6 Bände.
Spl. = Supplementband 1 (1861/62), 2 (1862/63), 3 (1864/65), 4 (1864/65), 5 (1867), 6 (1868), 7 (1870), 8 (1872).
A. ch. = Annales de chimie et de physique. [1] 1 série (96 Bände) 1789—1815. — [2] 2 série (75 Bände) 1816—1840. — [3] 3 série (69 Bände) 1841—1863. — 4 série (30 Bände) 1864—1873. — 5 série (30 Bände) 1874—1883. — 6 série (30 Bände) 1884—1893. — 7 série. Seit 1894. Jährlich 3 Bände.
Am. = American chemical Journal. Vol. 1 (1879/80). Jährlich 1 Band.
Am. Soc. = Journal of the American chemical society.
B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1868).
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris. Band 1—5 (1858/59—1863) unter dem Titel: Répertoire de chimie pure et appliquée. Seit 1864 unter dem Titel: Bulletin de la société chimique. Band 1—2 (1864). Jährlich 2 Bände.
Bulet. = Buletinul societății de sciințe fizice din Bucuresci. Seit 1892. Jährlich 1 Band.
C. = Chemisches Centralblatt. Jährlich 2 Bände.
Chem. N. = Chemical News. Band 1—2 (1860). Jährlich 2 Bände.
C. r. = Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. Band 1 (1835), 2—3 (1836). Jährlich 2 Bände.
D. = DINGLER's polytechnisches Journal. Band 1 (1820), 79 (1841), 159 (1861). Jährlich 4 Bände.
Fr. = FRESENIUS' Zeitschrift für analytische Chemie. Band 1 (1862). Jährlich 1 Band.
G. = Gazzetta chimica italiana. Band 1 (1871). Seit 1891 jährlich 2 Bände (2 Abtheilungen eines Bandes).
H. = HOPPE-SEYLER's Zeitschrift für physiologische Chemie. Band 1 (1877/78). Jährlich 1 Band.
J. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Gieſsen, RICKER). Band 1 (1847/48), 2 (1849). Erscheint seit dem Jahrgange 1886 bei VIEWEG in Braunschweig.
J. pr. = Journal für praktische Chemie. Band 1—3 (1834), 49—51 (1850), 106—108 (1869). Jährlich 3 Bände. Neue Folge Band 1—2 (1870). Jährlich 2 Bände.
J. Th. = Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie. Band 1 (1871).
M. = Monatshefte für Chemie. Band 1 (1880). Jährlich 1 Band.
P. = POGGENDORFF's Annalen der Physik und Chemie. 160 Bände (1824—1877). Band 1—3 (1824). Neue Folge (*P.* [2] herausgegeben von G. WIEDEMANN). Band 1—2 (1877); 3—5 (1878). Jährlich 3 Bände.
Dazu: *Beibl.* = Beiblätter. Band 1 (1877). Jährlich 1 Band.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie. Band 1 (1887).
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. T. 1 (1882).
Soc. = Journal of the chemical society. Band 1—28 (1848—1875). Jährlich 1 Band. Seit 1876 (Band 29—30) jährlich 2 Bände.
Z. = Zeitschrift für Chemie, herausgegeben von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER. Band 1—7 (1865—1871).
Z. a. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie. Band 1 (1892).
Gm. = L. GMELIN's Handbuch der organischen Chemie. 4. Auflage. Band 1—4 (1848—1870) und Supplementband 1—2 (1867—1868).
Grh. = GERHARDT, Traité de chimie organique. 4 Bände (1853—1856).
Ж. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1869). Jährlich 1 Band.
kor. = korrigirt. — *i. D.* = im Dampfe. — *a* = unsymmetrisch. — *s* = symmetrisch. — *v* = benachbart. — *m* = meta. — *o* = ortho. — *p* = para.

I. Aldehyde mit einem Atom Sauerstoff.

A. Aldehyde $C_nH_{2n-4}O$ bis $C_nH_{2n-6}O$.

1. Tetrahydrobenzaldehyd, Tropilen, 1-Cyclohexenmethylal(3) $C_7H_{10}O$ = $CH_2\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH:CH}\rangle CH.CHO$. *B.* Bei der Destillation von Dimethyltropinjodid; entsteht in gröfserer Menge bei der Destillation von Tropidinmethyljodid mit Kali (LADENBURG, *A.* 217, 138). $C_8H_{13}N.CH_3J + KOH = C_7H_{10}O + NH(CH_3)_2 + KJ$. Beim Erwärmen von β-Methyltropidin mit verd. HCl (MERLING, *B.* 24, 3124). $(CH_3)_2N.CH:C\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH:CH}\rangle CH_2 + H_2O = C_7H_{10}O + NH(CH_3)_2$. — Flüssig. Riecht nach Aceton und Bittermandelöl. Siedep.: 186—188° (M.). Spec. Gew. = 1,0091 bei 0° (L.). Unlöslich in Wasser. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Verbindet sich langsam mit Methylamin zu β-Methyltropin. Liefert mit Natriumamalgam ein über 300° siedendes Oel. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht ein Harz (L., *B.* 14, 2406). Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) wirkt nur in der Wärme ein und erzeugt dann Oxalsäure und a-Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$ (?). Entwickelt mit Acetylchlorid keine Salzsäure. — $C_7H_{10}O.NaHSO_3$. Blättchen (MERLING).

2. $\Delta^{4,6}$-Dihydrobenzaldehyd $C_7H_8O = CH\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH-CH}\rangle C.CHO$. *B.* Beim Einleiten eines Dampfstromes in eine wässerige, bei 60° mit einer Lösung von (5 g) Soda versetzte Lösung von (10 g) Anhydroëcgonindibromidhydrobromid (EICHENGRÜN, EINHORN, *B.* 23, 2880). $C_9H_{13}NO_2.HBr.Br_2 + H_2O = C_7H_8O + NH_2.CH_3 + CO_2 + 3HBr$. Beim Aufkochen von Tropinonjodmethylat mit frisch gefälltem Silberoxyd (und Wasser) (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 402; CIAMICIAN, SILBER, *B.* 29, 492). — Intensiv, stechend riechendes Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 70—72° bei 14 mm. Siedet, unter Zersetzung, bei 170—171° bei 744 mm; siedet unzersetzt bei 121—122° bei 120 mm; spec. Gew. = 1,0327 bei 0°; 1,0202 bei 14,5°. Verd. HNO_3 oxydirt zu Benzaldehyd. $KMnO_4$ oxydirt zu Benzoësäure; Ag_2O (gelöst in NH_3 und etwas KOH) zu Dihydrobenzoësäure. NH_3 erzeugt einen gelben, krystallinischen Niederschlag. — $C_7H_8O.NaHSO_3$. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Soda spaltet Benzaldehyd ab.

Oxim $C_7H_9NO = C_6H_7.CH(N.OH)$ (EICHENGRÜN, EINHORN, *B.* 23, 2884).

a. α-Derivat. Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Ligroïn und Benzol. Liefert, mit Brom (und $CHCl_3$), die Verbindung $C_6H_7.CH(:NOBr).HBr$ (s. u.).

b. β-Derivat. Blättchen. Schmelzp.: 43—44°. Schmeckt unangenehm süfs.

Verbindung $C_7H_9Br_2NO = C_6H_7.CH(:NOBr).HBr$ (?). *B.* Man versetzt eine Lösung von α-Dihydrobenzaldoxim in $CHCl_3$ bei 0° mit einer 10procentigen Lösung von Brom in $CHCl_3$ (EINHORN, KONEK, *B.* 26, 623). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 122°. Explodirt bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und Natron. Beim Kochen mit HBr entsteht Benzaldehyd. Scheidet, aus einer alkoholischen Jodkaliumlösung, Jod aus.

B. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$.

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ entsprechen ganz den Aldehyden $C_nH_{2n}O$ der Fettreihe und entstehen, diesen analog, durch Oxydation der entsprechenden, primären Alkohole und durch Reduktion der zugehörigen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$. Aus den Homologen des Benzols erhält man die Aldehyde: 1. durch Behandeln der Additionsprodukte derselben mit

CrO_2Cl_2 mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 252). Diese Reaktion gelingt nur mit methylirten Homologen des Benzols (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1079). Bei Kohlenwasserstoffen mit längerer Seitenkette entstehen wesentlich Ketone; — 2. durch Kochen der ω-Monochlorderivate (mit Chlor in der Seitenkette) mit Bleinitratlösung: $2C_6H_5.CH_2Cl + Pb(NO_3)_2 = 2C_6H_5.CH_2(NO_3) + PbCl_2$ und $C_6H_5.CH_2(NO_3) = C_6H_5.CHO + HNO_2$; — 3. durch Erhitzen der ω-Dichlorderivate $C_6H_5.C_nH_{2n-1}Cl_2$ mit Wasser, unter Druck: $C_6H_5.CHCl_2 + H_2O = C_6H_5.CHO + 2HCl$. Die Aether der aromatischen Alkohole zerfallen, bei längerem Kochen, in Aldehyde und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}. $(C_6H_5.CH_2)_2O = C_6H_5.CHO + C_6H_5.CH_3$.

Um Aldehyde aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} darzustellen, löst man 1 Thl. (1 Mol.) derselben in 7 Thln. CS_2 und trägt, unter Abkühlen, je 10—15 g der Lösung von 1 Thl. (2 Mol.) CrO_2Cl_2 in 7 Thln. CS_2 ein, indem man vor jedem Zusatz wartet, bis die rothe Flüssigkeit sich durch Bildung eines chokoladebraunen Niederschlages entfärbt und abgekühlt hat. Man lässt den Niederschlag sich völlig absetzen, saugt ihn dann auf Glaswolle ab und wäscht ihn mit CS_2 aus. Er wird hierauf in einen Kolben gebracht, den man 45 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt, indem gleichzeitig der Kolben luftleer gepumpt wird. Den trocknen Niederschlag bringt man allmählich in kaltes Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Oder man zerstört die Chromsäure durch SO_2 und destillirt den Aldehyd ab. Derselbe wird in Aether gelöst und mit Natriumdisulfitlösung geschüttelt. Durch Zusatz von Alkohol und Aether fällt man alle Sulfitverbindung aus, wäscht sie mit Aether und destillirt sie mit Sodalösung (BORNEMANN, *B.* 17, 1465).

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ sind flüssig, flüchtig, wenig löslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar. Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel, gegen HCN, PCl_5 verhalten sie sich wie die Aldehyde der Fettreihe. In Gegenwart von Wasser werden sie von Natriumamalgam in primäre Alkohole umgewandelt. Bei Abwesenheit von Wasser erhält man aber Natriumverbindungen sekundärer Glykole. $2C_6H_5.CHO + Na_2 = C_6H_5.CH(ONa).CH(ONa).C_6H_5$. Mit Alkalidisulfiten bilden sie schwer lösliche, krystallisirte Verbindungen. Sie reduciren die Lösungen der edlen Metalle. Mit NH_3 verbinden sie sich direkt, aber in einem anderen Verhältnisse wie die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$. Die aromatischen Aldehyde reagiren nämlich mit NH_3 nach der Gleichung: $3C_nH_{2n-8}O + 2NH_3 = N_2(C_nH_{2n-8})_3 + 3H_2O$. Die gebildeten Verbindungen (Hydramide) sind indifferent, werden von Säuren wieder in Aldehyde und NH_3 gespalten, wandeln sich aber, beim Erhitzen für sich oder mit Alkalien, in isomere Basen um. Auch mit primären und sekundären Alkoholbasen verbinden sich die Aldehyde, und zwar wirkt z. B. Bittermandelöl auch hier in derselben Weise, wie auf NH_3, ein, d. h. es wird aller freier Wasserstoff der Alkoholbase durch das zweiwerthige Benzyliden $C_6H_5.CH$ ersetzt.

$$C_6H_5.CHO + 2NH(C_2H_5,C_6H_5) = C_6H_5.CH(N.C_2H_5,C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Beim Behandeln der Lösungen der Hydramide und ihrer Alkylderivate in absolutem Alkohol mit Natriumamalgam erfolgt Spaltung in primäre und sekundäre (es-)Basen $(C_6H_5.CH)_3.N_2 + H_6 = C_6H_5.CH_2.NH_2 + (C_6H_5.CH_2)_2.NH$. — $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CH_3 + H_2 = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. Die Verbindungen von Benzaldehyd mit aromatischen Basen (Anilin, Naphtylamin) verlieren, beim Durchleiten durch hellrothglühende Röhren, Wasserstoff. $C_6H_5.CH:N.C_6H_5 = \begin{matrix} C_6H_4.CH \\ \vert \quad \Vert \\ C_6H_4.N \end{matrix} + H_2$. Die Derivate des Aminoacetals werden von konc. Schwefelsäure in Isochinolin übergeführt. $C_6H_5.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH:CH \\ CH:\dot{N} \end{matrix}\right. + 2C_2H_5.OH$. Das gleiche Verhalten zeigen die analogen Derivate des m-Oxybenzaldehyds und dessen Aether.

Mit Säureamiden erfolgt die Vereinigung der Aldehyde nach einem anderen Verhältniss:

$$C_6H_5.CHO + 2NH_2.C_2H_3O = C_6H_5.CH(NH.C_2H_3O)_2 + H_2O.$$

Saure Derivate von o-Aminoaldehyden liefern, beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 170°, Basen. $CHO.C_6H_4.NH.CO.CH_3 + NH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N : C.CH_3 \\ CH:\dot{N} \end{matrix}\right. + 2H_2O$.

Abweichend für die aromatischen Aldehyde ist ihr Verhalten gegen alkoholisches Kali, durch welches sie leicht in die zugehörige Säure und den Alkohol zerlegt werden. $2C_7H_6O + KHO = C_7H_5O_2.K + C_7H_8O$. Die Aldehyde verbinden sich, beim Erhitzen mit Cyanessigsäure, zu α-cyanirten, ungesättigten Säuren. $C_6H_5.CHO + CH_2(CN).CO_2H = C_6H_5.CH:C(CN).CO_2H + H_2O$. Gegen ein Gemisch aus bernsteinsaurem (oder brenzweinsaurem) Natrium und Essigsäurealdehyd verhalten sich die aromatischen Aldehyde ganz wie die Aldehyde der Fettreihe. Endlich ist noch hervorzuheben, dass auch die

Aldehyde die für aromatische Körper überhaupt charakteristische Fähigkeit besitzen, Substitutionsprodukte zu bilden. So löst sich z. B. Benzaldehyd in Salpeterschwefelsäure unter Bildung von Nitrobenzaldehyd. Mit Chlor entsteht aber kein Chlorbenzaldehyd, sondern Benzoylchlorid.

Aldoxime. Die aromatischen Aldehyde, sowie ihre Substitutionsprodukte und Abkömmlinge — mit Ausnahme der o-Derivate — liefern mit Hydroxylamin zwei isomere Oxime. Durch direkte Vereinigung der Aldehyde und NH_3O entstehen die (α-)Oxime C_nH_{2n-7}.C.H / OH.N̈. Durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung derselben in absolutem Aether fallen die Hydrochloride der (β-)Oxime C_nH_{2n-7}.C.H / N̈.OH aus. Soda scheidet daraus die freien β-Oxime ab.

Hantzsch (*B.* 24, 3481) bezeichnet die α-Aldoxime als Antialdoxime, die β-Oxime als Synaldoxime, um in letzteren die Nähe von Aldehydwasserstoff und Oximhydroxyl anzudeuten. Die gleiche Bezeichnung eignet sich für Ketoxime und Ketoximsäuren. Bei Diketonen tritt dann noch die Bezeichnung Amphi hinzu.

C_6H_5.C — C.C_6H_5	C_6H_5.C — C.C_6H_5	C_6H_5.C — C.C_6H_5
N̈.OH OH.N̈	OH.N̈ OH.N̈	OH.N̈ N̈.OH
Diphenylsynglyoxim.	Diphenylamphiglyoxim.	Diphenylantiglyoxim.

Im Diphenylsynglyoxim sind beide Hydroxyle einander zugekehrt, im „anti"-Derivat beide von einander abgekehrt u. s. w.

Die β-syn-Oxime werden von verd. Mineralsäuren sehr leicht in α-anti-Oxime zurückverwandelt. PCl_5 führt die β-Oxime (aber nicht die α-Oxime), schon in der Kälte, in Säurenitrile über. Durch Essigsäureanhydrid entstehen aus β-Oximen β-Acetylderivate, welche, durch kalte Sodalösung, in Säurenitrile und Essigsäure zerlegt werden. Durch Spuren von HCl, Acetylchlorid u. s. w. wandeln sich die β-Acetylaldoxime in die isomeren Acetylderivate der α-Oxime, welche von Soda langsam in Essigsäure und α-Aldoxime gespalten werden (Hantzsch, *B.* 24, 14).

o-substituirte Aldoxime existiren meist nur in der stabilen anti-Form C_nH_{2n}.(R).CH / OH.N̈.

α- und β-Oxime geben mit Phenylhydrazin ein und dasselbe Hydrazon (Minunni, Corselli, *G.* [22] 2, 140).

Die Aether der Oxime werden durch konc. HCl in Aldehyde und Hydroxylaminderivate gespalten. Glatter verläuft diese Zerlegung, namentlich bei den β-Oximen, durch Erwärmen mit Phenylhydrazin (Minunni, Corselli, *G.* 22 [2] 154).

Oxime von der Form R.$(CH_2)_n$.C.OH / N̈.OH existiren nur in dieser einen Form und geben, mit Essigsäureanhydrid, nur ausnahmsweise Acetate.

1. Benzaldehyd (Bittermandelöl) $C_7H_6O = C_6H_5.COH$. *B.* Amygdalin zerfällt bei der Gährung, durch Emulsin, in Bittermandelöl, Blausäure und Glykose (Liebig, Wöhler, *A.* 22, 1). $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_7H_6O + CNH + 2C_6H_{12}O_6$. In den bittern Mandeln ist Amygdalin und Emulsin enthalten, daher tritt sofort Bittermandelölbildung ein, sobald bittere Mandeln mit kaltem Wasser angerührt werden. Alle amygdalinhaltigen Pflanzentheile (Kirschlorbeerblätter, Pfirsichkerne u. s. w.) können daher zur Darstellung von Bittermandelöl verwerthet werden. Trägt man bittere Mandeln sofort in siedendes Wasser ein, so wird das Ferment unwirksam, und eine Gährung des Amygdalins kann dann nicht erfolgen. Benzaldehyd entsteht bei der Oxydation von Benzylalkohol (Cannizzaro, *A.* 88, 180), Zimmtsäure (Dumas, Peligot, *A.* 14, 50), Zimmtalkohol (Toel, *A.* 75, 5), Di- und Tribenzylamin (Limpricht, *A.* 144, 308, 316), Albuminaten (Guckelberger, *A.* 64, 60, 72, 86). Beim Kochen von Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ mit stark verdünnter Salpetersäure oder besser mit wässeriger Bleinitratlösung (Lauth, Grimaux, *Bl.* 7, 106). Bei der Reduktion von Benzoësäure (in schwach saurer Lösung) durch Natriumamalgam (Kolbe, *A.* 118, 122); beim Glühen von Benzoësäure oder mit Phtalsäure mit Zinkstaub (Baeyer, *A.* 140, 296); beim Glühen von Calciumbenzoat mit Calciumformiat (Piria, *A.* 100, 105). Aus Benzoylchlorid und Kupferwasserstoff (Chiozza, *A.* 85, 232). Aus Benzoylcyanid mit Zink und Salzsäure (Kolbe, *A.* 98, 344). — Aus Toluol durch Behandeln mit CrO_2Cl_2 und dann mit Wasser (Etard) (s. Toluol). Aus Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$: a. beim Behandeln mit Silber- oder Quecksilberoxyd (Gerhardt, *Gr.* 4, 721); beim Behandeln mit alkoholischem Kali auf 200° (Cahours, *A. Spl.* 2, 253);

beim Erhitzen mit Wasser auf 140—160° (LIMPRICHT, *A.* 139, 319); beim Erwärmen mit (2 Mol.) koncentrirter Schwefelsäure und Verdünnen der Masse mit Wasser (OPPENHEIM, *B.* 2, 213); beim Kochen mit 10procentiger Potaschelösung (MEUNIER, *Bl.* 38, 160); beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 130° (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 18). $C_6H_5.CHCl_2 + C_2H_2O_4 = C_6H_5.CHO + 2HCl + CO + CO_2$. Beim Kochen von Dibenzylhydroxylamin mit Essigsäure, die vorher mit Salzsäuregas gesättigt wurde (WALDER, *B.* 19, 1629). $(C_6H_5.CH_2)_2.N.OH = C_6H_5.CHO + C_6H_5.CH_2.NH_2$. — *D.* 1. Aus bitteren Mandeln u. s. w. Die bitteren Mandeln werden zunächst durch Pressen in gelinder Wärme vom fetten Oel befreit. 12 Thle. dieser entfetteten und gröblich gepulverten Mandeln werden in 100—120 Thle. kochenden Wassers eingetragen und $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde bei Siedehitze gehalten. Nach dem Erkalten setzt man 1 Thl. bittere Mandeln, angerührt mit 6—7 Thln. Wasser, hinzu, lässt 12 Stunden stehen und destillirt dann. Da Bittermandelöl in Wasser merklich löslich ist, wird das übergangene Wasser für sich destillirt und die ersten Antheile gesondert aufgefangen. Ausbeute: 1,5—2% Bittermandelöl, vom Gewichte der entölten Mandeln (M. PETTENKOFER, *A.* 122, 77; vgl. PELTZ, *J.* 1864, 654). Die im Handel vorkommenden (entölten) Pfirsichkerne halten ebenso viel Amygdalin, wie die bitteren Mandeln (RIGHINI, *A.* 10, 359; GEISELER, *A.* 36, 331). — 2. Aus Toluol (künstliches Bittermandelöl). Man kocht 5 Thle. Benzylchlorid mit 7 Thln. Bleinitrat und 50 Thln. Wasser (GRIMAUX, LAUTH). — Benzylidenchlorid wird mit Wasser auf 150 bis 160° erhitzt. — *Reinigung.* Das aus bitteren Mandeln bereitete Bittermandelöl hält Blausäure. Man befreit es davon durch fraktionnirte Destillation. Das völlig blausäurefreie Bittermandelöl oxydirt sich rasch an der Luft und kann daher nicht lange aufbewahrt werden. Deshalb wird das künstliche Bittermandelöl stets mit Blausäure versetzt (DUSART, *Bl.* 8, 459). Zur Entfernung der Blausäure schüttelt man das Bittermandelöl mit Eisenoxydullösung und Kalk oder Alkali (LIEBIG, WÖHLER), oder man digerirt es mit Quecksilberoxyd und Wasser. Nach BERTAGNINI (*A.* 85, 183) schüttelt man das Oel mit dem 3—4fachen Volumen einer koncentrirten Natriumdisulfitlösung, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie mit Alkohol. Es hängt ihnen aber immer noch Blausäure an, weshalb man das Doppelsalz aus Wasser umkrystallisiren muss und dann erst durch Destillation mit Sodalösung zerlegt (MÜLLER, LIMPRICHT, *A.* 111, 136).

Quantitative Bestimmung des Benzaldehydes (im Bittermandelölwasser) durch Fällen mit Phenylhydrazin: DENNER, *Fr.* 29, 228.

Aromatisch riechende Flüssigkeit. Schmelzp.: —26,0° (HAASE, *B.* 26, 1053). Erstarrungstemperatur: —13,5° (ALTSCHUL, SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 16, 24). Siedep.: 179,1° bei 751,3 mm; spec. Gew. = 1,0636 bei 0°, = 1,0499 bei 14,6° (KOPP, *A.* 94, 314); 1,0504 bei 15/4° (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Siedep.: 62,0° bei 10 mm; 112,5° bei 100 mm; 162,3° bei 500 mm; 178,3° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Privatmitth.*). Mol.-Verbrennungswärme = 841,746 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 3). Löst sich in über 300 Thln. Wasser (FLÜCKIGER, *J.* 1875. 482). Nicht giftig. Geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Hippursäure über (WÖHLER, FRERICHS, *A.* 65, 337). Bittermandelöldampf, über eine Schicht rothglühenden Bimssteins destillirt, zerfällt in Kohlenoxyd und Benzol (BARRESWIL, ROUDAULT, *A.* 52, 360). Bittermandelöl ozonisirt im Sonnenlicht den Sauerstoff (SCHÖNBEIN, *A.* 102, 129; *J. pr.* 75, 73). Beim Stehen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Sand, an der Luft, entsteht Benzoylsuperoxyd. Trockenes Chlor bildet Chlorbenzylbenzoat; ebenso wirkt Brom. Mit PCl_5 entsteht Benzylidenchlorid. Ebenso wirken Chlorkohlenoxyd (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 412), Succinylchlorid (REMBOLD, *A.* 138, 189) und $SOCl_2$ (MICHAELIS, LOTH, *B.* 27, 2548). Bittermandelöl reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (Unterschied von den Fettsäurealdehyden) (TOLLENS, *B.* 14, 1950). Durch Natriumamalgam und Wasser wird Bittermandelöl in Benzylalkohol übergeführt. Daneben entstehen zwei isomere Körper $C_{14}H_{14}O_2$: Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn. Hydrobenzoïn entsteht auch beim Behandeln von Bittermandelöl mit Zink und alkoholischer Salzsäure. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemenge von Bittermandelöl und Chlorameisensäureester entstehen Isohydrobenzoïncarbonat $CO_3.C_{14}H_{12}$ und ein Oel. Mit Brombenzol, Natrium und Aether entstehen Benzoësäure und Triphenylcarbinol. Von alkoholischem Kali wird Bittermandelöl in Benzoësäure und Benzylalkohol gespalten. Natriummethylat CH_3ONa erzeugt einen Niederschlag $C_6H_5.C(OCH_3).ONa(O.CH_2.C_6H_5)$ (?), der von Wasser in NaOH, Benzoësäure und Benzylalkohol zerlegt wird. Behandelt man aber den Niederschlag mit Eisessig, so resultiren Methylbenzoat, Benzylbenzoat, Benzylalkohol und Natriumacetat (CLAISEN, *B.* 20, 646). $2C_7H_6O + CH_3ONa = C_6H_5.C(OCH_3,OC_7H_7).ONa$ und $C_6H_5.C(OCH_3,OC_7H_7).ONa + C_2H_4O_2 = C_6H_5.CO_2.CH_3 + C_6H_5.CH_2.OH + C_2H_3O_2.Na = C_6H_5.CO_2.CH_2.C_6H_5 + CH_3.OH + C_2H_3O_2.Na$. Beim Erwärmen mit wenig einer Lösung von Natrium in Benzylalkohol wandelt sich Benzaldehyd glatt in das polymere Benzylbenzoat $C_7H_5O_2.CH_2.C_6H_5$ um (CLAISEN, *B.* 20, 649). Mit KCN in Berührung, wandelt sich Bittermandelöl in das poly-

mere Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ um. Jodwasserstoff verbindet sich, bei gewöhnlicher Temperatur, direkt mit Bittermandelöl. Beim Erhitzen von 1 Thl. Bittermandelöl mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) auf 275—280° entsteht Toluol (BERTHELOT, *J.* 1867, 346). Beim Erhitzen mit PH_4J auf 100° entstehen Benzylphosphinsäure $C_6H_5.CH_2.PO(OH)_2$, Dibenzylphosphinsäure und Tribenzylphosphinoxyd. Verbindung aus Benzaldehyd und HCl: SCHIFF, *A.* 154, 346. Mit Schwefelwasserstoff entsteht die Verbindung C_7H_6S. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 180° entstehen Stilben und Benzoësäure. $2C_7H_6O + S = C_6H_5.CHS + C_6H_5.CO_2H$ und $2C_6H_5.CHS = C_{14}H_{12} + S_2$. Verbindet sich mit unterphosphoriger Säure zu $(C_6H_5.CH.OH)_2.PO.OH$ und zu $C_6H_5.CH(OH).PHO.OH$ (s. Phosphorverbindungen). Bittermandelöl verbindet sich mit wässerigem Ammoniak zu Hydrobenzamid $(C_7H_6)_3N_2$. Mit Schwefelammonium entstehen Thiobenzaldin $C_{21}H_{19}NS_2$ und der Körper C_7H_6S. Mit Ammoniak und CS_2 entsteht thiocarbamidsaures Dibenzylidenammonium $CS_2(NH)_2.N(C_7H_6)_2$. Beim Schmelzen mit Rhodanammonium wird Benzylidenthiobiuret $C_7H_6(C_2H_3N_3S_2)_2$ gebildet. Beim Kochen von Benzaldehyd mit ameisensaurem Ammoniak entstehen Benzylamin, Formylbenzylamin, Dibenzylamin, Formyldibenzylamin und Tribenzylamin. Bei mehrstündigem Kochen mit essigsaurem Ammonium entsteht Benzalimid $C_{42}H_{37}N_3O_2$. N_2H_4 erzeugt Benzalhydrazin $C_7H_8N_2$. Bittermandelöl verbindet sich mit Alkoholbasen und Säureamiden unter Wasseraustritt. So entsteht beim Erwärmen von Bittermandelöl mit Anilin Benzylidenanilin. $C_6H_5.CHO + NH_2.C_6H_5 = C_6H_5.CH:N.C_6H_5 + H_2O$. Erwärmt man aber ein Gemenge von Benzaldehyd, Anilin und salzsaurem Anilin, so resultirt Diaminotriphenylmethan $C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2 + H_2O$. Aus Benzaldehyd, Dimethylanilin und konc. Salzsäure entsteht bei 100° Dimethylaminobenzhydrol $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2$. Beim Abdampfen mit Phenylsemicarbazid ($+ FeCl_3$) entsteht Diphenyloxytriazol $C_{14}H_{11}N_3O$. Beim Kochen mit Formamid entsteht zunächst Benzylidendiformamid $C_9H_{10}N_2O_2$, dann Tetraphenylpyrazin $C_{28}H_{20}N_2$. Aus Benzaldehyd, Acetessigester und NH_3 entsteht Hydrophenyllutidindicarbonsäureester $C_{15}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. Liefert mit Senfölessigsäure C_3H_3NSO (und Natron) carbamidsulfhydrylzimmtsaures Natron $Na.C_{10}H_8NSO_3$ (s. Bd. II, S. 1638). Beim Erhitzen eines Gemisches aus Benzaldehyd, Biacetyl und alkoholischem Kali auf 100° entsteht Dimethylphenylglyoxalin $C_{11}H_{12}N_2$. Mit Glycin (und Natronlauge) entstehen eine Säure $C_{16}H_{15}NO_3$ und Benzylidenstadiphenyloxäthylamin $C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).N:CH.C_6H_5$. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Glycin auf 130° wird Benzylamin gebildet. Bittermandelöl verbindet sich mit ein- und mehratomigen Alkoholen, mit Haloïdsäuren (HJ, HCN) und mit den Anhydriden organischer Säuren. Mit Blausäure und verdünnter Salzsäure entsteht aus Bittermandelöl Mandelsäure $C_8H_8O_3$. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Nitrocarbüren $C_nH_{2n+1}(NO_2)$ und $ZnCl_2$ auf 160° entstehen Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}. $C_6H_5.CHO + CH_3.NO_2 = C_6H_5.CH:CH(NO_2) + H_2O$. Aus Benzaldehydhydrocyamid, Benzaldehyd (und HCl) entsteht $\beta\mu$-Diphenyloxazol. Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und $ZnCl_2$ auf 180° entstehen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22}. Eine solche Kondensation gelingt nicht mit Benzaldehyd, Benzol und Vitriolöl. Wendet man aber Nitrobenzaldehyd an, so können auch durch Vitriolöl Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} gebildet werden. $C_6H_4(NO_2).CHO + 2C_6H_6 = C_6H_4(NO_2).CH(C_6H_5)_2 + H_2O$. — Bittermandelöl verbindet sich, in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln, mit Ketonen. So entsteht aus Bittermandelöl Aceton und Essigsäureanhydrid, bei 160—170°, das Keton $C_8H_7.CO.CH_3$. Aus Bittermandel, Aceton und HCl (oder H_2SO_4) erhält man das Keton $(C_8H_7)_2.CO$. Noch leichter erfolgt diese Kondensation in Gegenwart von Natronlauge. Je nach der Menge des angewandten Benzaldehyds bilden sich die Ketone $C_{10}H_{10}O$ und $C_{17}H_{14}O$. In diesen und ähnlichen Fällen verbindet sich der Sauerstoff des Benzaldehyds mit dem Wasserstoff von CH_3 (oder CH_2), vorausgesetzt, dass diese Gruppen CH_3 (oder CH_2) direkt mit CO verbunden sind. Daher verbindet sich Bittermandelöl nur einmal mit Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$ (weil hier nur ein Methyl vorhanden ist), aber zweimal mit Aceton $CH_3.CO.CH_3$. — Phosphorsäureanhydrid bewirkt die Bildung eines Harzes, welches, beim Schmelzen mit Aetzkali, p-Oxybenzoësäure liefert (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 139, 86). Mit SO_3 wird eine Sulfonsäure $C_7H_6SO_4$ gebildet. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid und dessen Homologen entstehen die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$. Diese Säuren werden auch gebildet, wenn man Bittermandelöl mit den Anhydriden der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und dem Natriumsalz derselben Säure erhitzt. Setzt man dem Gemenge von Benzaldehyd und Acetylchlorid aber Zinkstaub hinzu, so resultirt Hydrobenzoïndibenzoat $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Ebenso entstehen aus Benzaldehyd, Benzoylchlorid und Zinkstaub Hydrobenzoïndibenzoat und Isohydrobenzoïndibenzoat. Beim Vermischen von Benzaldehyd mit einer alkoholischen Lösung von Natriumacetessigäther entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{22}O_7$, die (aus Alkohol) in flachen, prismatischen Tafeln krystallisirt, bei 126—127° schmilzt und sich in verdünnten Alkalien löst (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 450). Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit α-Toluylsäure

und Natriumacetat auf 250° wird Stilben $C_{14}H_{12}$ gebildet. Beim Sättigen eines Gemisches aus Benzaldehyd und Oxalessigester mit Salzsäuregas entsteht Ketophenylparakonsäureester $C_{13}H_{12}O_5$. Mit Hippursäure und Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid der Benzoylaminozimmtsäure $C_6H_5.C_2H_2(N.C_7H_5O).CO_2H$ (Bd. II, S. 1420). Beim Vermischen mit Glycin, Alkohol und Natronlauge entsteht das Natriumsalz der Benzolaminophenylmilchsäure $Na.C_{16}H_{14}NO_3$. Beim Stehen von Benzaldehyd mit Glycin, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid resultirt aber das Anhydrid der α-Acetaminozimmtsäure. Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit Kreatin und Essigsäureanhydrid bildet sich Benzolacetylkreatinin. Aus Bittermandelöl, β-Naphtol, Eisessig und rauch. HCl entsteht zunächst, in der Kälte, Benzalglykoldinaphtyläther $C_6H_5.CH(OC_{10}H_7)_2$, der, durch Erwärmen mit Essigsäure und HCl, in Benzaldinaphtyloxyd $C_6H_5.CH\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O$ übergeht. Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Benzaldehyd und α-Hydronaphtochinon entstehen ein rother Körper $C_{27}H_{19}ClO_4 + H_2O$ und ein rother Körper $C_{27}H_{18}O_4$, dessen Acetylderivat bei 246° schmilzt (WURGAFT, *J. pr.* [2] 49, 551). Beim Erhitzen mit Pyrogallol und $ZnCl_2$ entsteht ein Körper $C_{19}H_{12}O_4$, mit Pyrogallol und rauchender HCl entsteht ein Körper $C_{19}H_{12}O_5$. Bittermandelöl und Resorcin, Pyrogallol, s. Benzaldehyd und Phenole. Benzaldehyd und Indoxyl s. Indoxyl siehe Bd. II, S. 1615.

Additionsprodukt des Bittermandelöls.

$C_7H_6O.BFl_3$. *B.* Fluorbor verbindet sich mit Benzaldehyd, bei der Siedetemperatur von letzterem (LANDOLPH, *J.* 1878, 621). — Hexagonale Nadeln. Zerfällt, bei 24stündigem Erhitzen auf 250°, in CO, CO_2, Acetylen, BFl_3 und eine schwarze Masse, aus der Wasser Benzoësäure und Borsäure auszieht.

Verbindung $(C_7H_6O)_4.PH_3$. *B.* Beim Einleiten von PH_3 und Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Benzaldehyd (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 332). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 153°. Fast unlöslich in Aether, CS_2 und Ligroïn. Leicht löslich in heifsem Alkohol und $CHCl_3$.

$C_7H_6O + 1^1/_2 CaCl_2$ (?). Gepulvertes Chlorcalcium löst sich unter Wärmeentwickelung in Bittermandelöl. Die Verbindung krystallisirt und ist leicht zersetzbar (EKMAN, *A.* 112, 175).

Bittermandelöl und Zinnchlorid bilden eine krystallinische Verbindung (LEWY, *J. pr.* 37, 480).

Bittermandelöl und Alkalidisulfite. $C_7H_6O + (NH_4.H)SO_3 + H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Hydrobenzamid in absolutem Alkohol mit einer eben solchen Lösung von SO_2 (OTTO, *A.* 112, 305). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast gar nicht in Aether. — Bei der direkten Einwirkung von Ammoniumdisulfit auf Bittermandelöl vermochte BERTAGNINI (*A.* 85, 188) keine krystallisirte Verbindung zu erhalten. — $C_7H_6O.LiHSO_3 + {}^1/_2 H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (FAGARD, *Bl.* [3] 13, 1067). — $C_7H_6O.NaHSO_3 + {}^1/_2 H_2O$. Kleine Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Verdünnte Säuren sind, in der Kälte, ohne Wirkung, Alkalien oder Alkalicarbonate bewirken aber Spaltung in die Bestandtheile (BERTAGNINI). Hält $1 H_2O$ (OTTO). — $C_7H_6O.KHSO_3$. Blättchen (B.). — $2C_7H_6O + Ba(HSO_3)_2 + 2H_2O$. *D.* Aus dem Ammonium- oder Natriumsalz und $BaCl_2$ (OTTO).

Benzaldehydpropylthionaminsäure $C_{10}H_{15}NSO_3 = C_3H_7.NH_2.SO_2.C_6H_5.CHO$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von $C_3H_7.NH_2.SO_2$ oder $(C_3H_7.NH_2)_2.SO_2$ mit Benzaldehyd (MICHAELIS, STORBECK, *A.* 274, 194). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 96°. Mäfsig löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit Wasser wird Benzaldehyd abgespalten. Verbindet sich mit Anilin zum Anilinsalz $C_3H_7(NH_2).C_6H_5(NH_2).SO_2(C_6H_5.CHO)$. Dieses bildet Krystalle, die bei 145° schmelzen; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Benzaldehydisobutylthionaminsäure $C_4H_9.NH_2.SO_2.C_6H_5.CHO$. *B.* Wie bei Benzaldehydpropylthionaminsäure (MICHAELIS, STORBECK). — Schmelzp.: 116—117°. — Anilinsalz $C_4H_9(NH_2).C_6H_5(NH_2).SO_2(C_7H_5O)$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160°.

Benzaldehydamylthionaminsäure $C_5H_{11}.NH_2.SO_2.C_6H_5.CHO$. *B.* Wie bei Benzaldehydpropylthionaminsäure (MICHAELIS, STORBECK). — Nadeln. Schmelzp.: 113°. — Anilinsalz $C_5H_{11}(NH_2).C_6H_5(NH_2).SO_2.(C_7H_5O)$. Schmelzp.: 138°.

Mit salzsaurem Anilin. $C_7H_6O + C_6H_7N.HCl$. Lange, haarfeine, gelbe Nadeln. Nur in Gegenwart von koncentrirter Salzsäure beständig. Wasser scheidet Benzaldehyd ab (ELBERS, *A.* 227, 358). — $3C_7H_6O + 2C_6H_5.NH_2 + SnCl_4$. Lange, haarfeine Nadeln. Sehr schwer löslich in heifser, koncentrirter Salzsäure (ELBERS).

Verbindung mit Anilinsulfit $C_7H_6O + 2C_6H_7N + SO_2$. Lange Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 24° (MICHAELIS, HERZ, *B.* 24, 749; vgl. SCHIFF, *A.* 140, 130; 210, 128). Löslich in warmem Wasser.

Benzaldehyd-m-chlorphenylthionaminsaures m-Chloranilin $2(C_6H_4Cl.NH_2).SO_2.C_6H_5.CHO$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) Thionyl-m-Chloranilin und (1 Mol.) m-Chloranilin in Alkohol mit (1 Mol.) Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* 274, 218). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Benzaldehydbromphenylthionaminsaures Bromanilin $2(C_6H_4Br.NH_2).SO_2.C_7H_6O$. a. o-Bromderivat. Nadeln. Schmelzp.: 93° (MICHAELIS).

b. m-Bromderivat. Nadeln. Schmelzp.: 101—102° (MICHAELIS).

c. p-Bromderivat. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122° (MICHAELIS).

Benzaldehyd-p-jodphenylthionaminsaures p-Jodanilin $2(C_6H_4J.NH_2).SO_2.C_7H_6O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121—122° (MICHAELIS, *A.* 274, 223).

Benzaldehyd-2,4-dijodphenylthionaminsaures 2,4-Dijodanilin $2(C_6H_3J_2.NH_2).SO_2.C_7H_6O$. Nadeln. Schmelzp.: 78° (MICHAELIS).

Benzaldehydnitrophenylthionaminsaures Nitroanilin $2[C_6H_4(NO_2).NH_2].SO_2.C_7H_6O$. a. o-Nitroderivat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88° (MICHAELIS, *A.* 274, 226).

b. m-Nitroderivat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 90—91° (MICHAELIS). Mäfsig löslich in kaltem Alkohol.

c. p-Nitroderivat. Gelbe Kryställchen. Schmelzp.: 95—96°.

Verbindung mit p-Toluidinsulfit $C_7H_6O + 2C_7H_9N + SO_2$. *B.* Aus p-Thionyl-p-Toluidin, p-Toluidin, gelöst in Alkohol und Benzaldehyd (MICHAELIS, HERZ, *B.* 24, 753). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120°.

Benzaldehydphenyläthylthionaminsäure $C_{15}H_{17}NSO_3 = C_6H_5.CH_2.CH_2.N(SO_2H).CH(OH).C_6H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 114° (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2167).

Benzaldehydxylidinthionaminsaures 1,3-4-Xylidin $2[(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2].SO_2.C_7H_6O$. Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98° (MICHAELIS, *A.* 274, 234). Leicht löslich in Alkohol. Geht, beim Aufbewahren, in öliges Benzylidenxylidin über.

Benzaldehydphenylpropylthionaminsäure $C_{16}H_{19}NSO_3 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.N(SO_2H).CH(OH).C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Phenylpropylthionaminsäure mit Benzaldehyd (MICHAELIS, JACOBI, *B.* 26, 2162). — Quadratische Blättchen. Schmelzp.: 105—106°.

Benzaldehydaminotrimethylbenzolthionaminsaures Aminotrimethylbenzol $2[(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2].SO_2.C_7H_6O$. a. Derivat des 5-Amino-1,2,4-Trimethylbenzols. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108° (MICHAELIS, *A.* 274, 238).

b. Derivat des 2-Amino-1,3,5-Trimethylbenzols. Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 88° (MICHAELIS, *A.* 274, 240).

Benzaldehyd-α-naphtylthionaminsaures Anilin $C_{10}H_7.NH_2(C_6H_5.NH_2).SO_2.C_7H_6O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) Thionyl-α-Naphtylamin und (1 Mol.) Anilin in Alkohol mit (1 Mol.) Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* 274, 254). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°.

Benzaldehyd-α-naphtylthionaminsaures α-Naphtylamin $2(C_{10}H_7.NH_2).SO_2.C_7H_6O$. *B.* Aus Thionyl-α-Naphtylamin, gelöst in Alkohol, β-Naphtylamin und Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* 274, 255). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°.

α-Naphtylaminbenzoyldisulfit $C_7H_6O + C_{10}H_7.NH_2 + H_2SO_3$. *D.* Man leitet durch, in Wasser suspendirtes, α-Naphtylamin überschüssiges Schwefligsäureanhydrid und fügt dann Bittermandelöl hinzu (PAPASOGLI, *A.* 171, 137). — Blättchen, leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether und in reinem Wasser. Geht, beim Erwärmen, in Benzylidennaphtylamin $C_7H_6.NC_{10}H_7$ über.

Benzaldehyd-β-Naphtylthionaminsäure $C_{10}H_7.NH_2.SO_2.C_7H_6O$. *B.* Aus Thionyl-β-Naphtylamin, β-Naphtylamin, Benzaldehyd (und Alkohol) (MICHAELIS). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°.

Verbindung mit Glykose. $C_7H_6O + C_6H_{12}O_6$. *B.* Beim Versetzen einer kalten, koncentrirten, essigsauren Lösung von Rohrzucker mit Benzaldehyd (SCHIFF, *A.* 244, 22). — Amorphe, sehr zerfliefsliche Masse. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Wird durch Wasser in seine Komponenten zerlegt.

Benzaldehydphenol-p-Thionaminsäure $NH_2.C_6H_4(OH).SO_2.C_7H_6O$. *B.* Man versetzt eine mit SO_2 gesättigte alkoholische Lösung von p-Aminophenol mit (1 Mol.) Benzaldehyd (MICHAELIS, *A.* 274, 244). — Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erwärmen entsteht Benzyliden-p-Aminophenol.

Benzaldehyd-α-Naphtenthiol $C_7H_6O.C_{10}H_7(SH)$. Nadeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 48—49° (COLSON, *B.* 28 [2] 536). Beim Behandeln mit Salzsäuregas entsteht Benzaldehyd-α-Naphtylmerkaptal $C_{27}H_{20}S = C_6H_5.CH(S.C_{10}H_7)_2$ (seideglanzende Nadeln [aus Aether]; Schmelzp.: 136—137°).

Verbindung mit m-Aminobenzoësäure $C_7H_6O + NH_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Benzylidenaminobenzoësäure $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CO_2H$, beim Schütteln von

(1 Mol.) m-Aminobenzoësäure (1 Thl. vermischt mit 30 Thln. Wasser) mit (1 Mol.) Benzaldehyd, vertheilt in (10 Thln.) Wasser (HANTZSCH, KRAFT, *B.* 24, 3521). Man wäscht den entstandenen Niederschlag mit Ligroïn. — Krystalle (aus Aether).

Verbindungen von Bittermandelöl mit Alkoholen (Acetale). Eine direkte Vereinigung von Bittermandelöl mit einem Alkohol gelang bis jetzt nur beim Glycerin. Die Verbindungen des Bittermandelöls mit einatomigen Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ erhält man durch Wechselwirkung von Benzylidenchlorid mit Natriumalkoholaten (C. WICKE, *A.* 102, 363). $C_6H_5.CHCl_2 + 2\,CH_3O.Na = C_7H_6(OCH_3)_2 + 2\,NaCl$.

Benzylidendimethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5.CH(OCH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 208° (kor.). Schwerer als Wasser (WICKE).

Benzylidendithiomethyläther $C_9H_{12}S_2 = C_6H_5.CH(S.CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Benzaldehyd und Methylmerkaptan (BONGARTZ, *B.* 21, 487). — Flüssig.

Benzylidendimethylsulfon $C_9H_{12}S_2O_4 = C_6H_5\,CH(SO_2.CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Benzylidendithiomethyläther oder von Benzylidendithioglykolsäure durch $KMnO_4$ (BONGARTZ, *B.* 21, 486). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163°. Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Aether.

Benzylidendiäthyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_7H_6(OC_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 222° (kor.). Schwerer als Wasser (W.).

Der Bd. II, S. 1057 beschriebene Aethyläther des Phenylchlorcarbinols $C_6H_5.CHCl.OC_2H_5$ kann als eine Verbindung des Bittermandelöls mit Aethylchlorid aufgefasst werden.

Benzylidendithiodiäthyläther (**Benzaldehydäthylmerkaptal**) $C_{11}H_{16}S_2 = C_6H_5.CH(S.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemenge aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Merkaptan (BAUMANN, *B.* 18, 885). — Flüssig. Unlöslich in Wasser. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr beständig gegen Alkalien und Säuren.

Benzaldehydaminoäthylmerkaptal $C_{11}H_{18}N_2S_2 = C_6H_5.CH(S.CH_2.CH_2.NH_2)_2$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von Benzaldehydphtalimidoäthylmerkaptal (s. u.) mit 10 Thln. HCl (von 25 %) (MICHELS, *B.* 25, 3054). — Oel. — $C_{11}H_{18}N_2S_2.2\,HCl$. Schmelzp.: 195°.

Benzaldehydphtalimidomerkaptal $C_{27}H_{22}N_2S_2O_4 = (C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.S)_2.CH.C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von HCl-Gas in ein Gemisch aus Benzaldehyd und Phtalimidoäthylmerkaptan (MICHELS, *B.* 25, 3053). — Säulen (aus Eisessig). Schmelzp.: 155—156°.

Benzylidendiäthylsulfon $C_{11}H_{16}S_2O_4 = C_6H_5.CH(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Wie das homologe Sulfon $C_9H_{12}S_2O_4$ (FROMM, *A.* 252, 154). — Kurze Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 133—134°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkalien.

Benzylidenisoamyläther $C_{17}H_{28}O_2 = C_7H_6[O.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. Flüssig. Siedepunkt: 292° (kor.) (W.).

Benzylidenäthylendisulfid $C_9H_{10}S_2 = C_6H_5.CH\langle{S \atop S}\rangle C_2H_4$. *B.* Aus Benzaldehyd und Dithioglykol (FASBENDER, *B.* 21, 1476). — Krystalle. Schmelzp.: 29°.

Benzaltrimethylenglykol $C_{10}H_{12}O_2 = CH_2(CH_2O)_2:CH.C_6H_5$. *B.* Man sättigt ein Gemisch aus zwei Thln. Trimethylenglykol und vier Thln. Benzaldehyd bei 0° mit HCl-Gas und lässt mehrere Stunden bei 0° stehen (E. FISCHER, *B.* 27, 1537). — Spiefse (aus Ligroïn). Schmelzp.: 49—51°. Siedet gegen 125° bei 14 mm. Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol.

Benzalglycerin $C_{10}H_{12}O_3 = OH.CH(CH_2.O)_2:CH.C_6H_5$. *B.* Man sättigt ein Gemisch aus 5 Thln. wasserfreiem Glycerin und 8 Thln. Benzaldehyd bei 0° mit HCl-Gas und lässt 4 Stunden bei 0° stehen (E. FISCHER, *B.* 27, 1536, vgl. HARNITZKY, MENSCHUTKIN, *A.* 136, 127). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 66°. Destillirt unzersetzt im Vakuum. Aeufserst löslich in Aether und Alkohol.

Dibenzalerythrit $C_{18}H_{18}O_4 = C_4H_6O_4:(CH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von 1 Thl. Erythrit, gelöst in 3 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19), mit 2 Thln. Benzaldehyd (E. FISCHER, *B.* 27, 1535). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 201—202° (kor.). Fast unlöslich in heifsem Wasser. Löslich in ca. 200 Thl. heifsem Alkohol.

Pentaerythritdibenzal $C_{19}H_{20}O_4 = C_5H_8O_4(CH.C_6H_5)_2$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Schütteln von 5 g Pentaerythrit, gelöst in 20 g warmer Schwefelsäure (von 50 %), mit 10 g Benzaldehyd (APEL, TOLLENS, *A.* 289, 35). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 160°.

Dibenzylidenadonit $C_{19}H_{20}O_5 = C_5H_8O_5(CH.C_6H_5)_2$. *B.* Man schüttelt eine Lösung von 1 Thl. Adonit in 3 Thln. Schwefelsäure (von 50 %) mit 2 Thln. Benzaldehyd und lässt 12 Stunden lang stehen (E. FISCHER, *B.* 26, 638). — Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 164—165°. Ziemlich löslich in heifsem Alkohol.

Monobenzalarabit $C_{12}H_{16}O_5 = C_5H_{10}O_5:CH.C_6H_5$. *B.* Man leitet HCl-Gas, unter Kühlung, in die mit 5 g Benzaldehyd versetzte Lösung von 5 g Arabit in 10 ccm konc. Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 27, 1535). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 152° (kor.). Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in heifsem Alkohol.

Dibenzaldulcit $C_{20}H_{22}O_6 = C_6H_{10}O_6(CH.C_6H_5)_2$. *B.* Man erwärmt 4 g pulverisirten Dulcit mit 7 g Benzaldehyd, leitet HCl-Gas ein und lässt einige Stunden stehen (E. FISCHER, *B.* 27, 1534). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 215—220°. Löslich in 60—70 Thln. heifsem Alkohol. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser.

Verbindungen $C_{27}H_{26}O_6 = (OH)_3.C_6H_5O_3(CH.C_6H_5)_3$. ***Tribenzylidenmannit.*** a. d-Derivat. *B.* Man lässt ein Gemisch von 182 g Mannit, gelöst in 364 g Salzsäure (von 22° B.), und 318 g Benzaldehyd über Nacht stehen (MEUNIER, *A. ch.* [6] 22, 420). — Seideglänzende, mikroskopische Nadeln. Schmilzt nicht unzersetzt bei 207°.
b. i-Derivat. Schmelzp.: 190—192° (E. FISCHER, *B.* 27, 1530).

Tribenzal-l-Idit. *B.* Bei 12stündigem Kochen von 1 Thl. l-Idit, gelöst in 2 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19), mit 2 Thln. Benzaldehyd (E. FISCHER, FAY, *B.* 28, 1979). — Lange Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 219—223°. Löslich in 105 Thln. siedendem Aceton. Unlöslich in Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol und Aether.

Tribenzal-d-Talit. *B.* Man schüttelt 1 Thl. d-Talit, gelöst in 2 Thln. Schwefelsäure (von 50 %), mit 2 Thln. Benzaldehyd, und lässt zwei Tage stehen (E. FISCHER, *B.* 27, 1527). — Feine Nadeln (aus ca. 400 Thln. Alkohol). Schmelzp.: 210° (kor.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol.

Tribenzal-i-Talit. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (kor.) (E. FISCHER, *B.* 27, 1530). Fast unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol.

Benzylidensorbit $C_{13}H_{18}O_6 = (OH)_4.C_6H_8O_2:CH.C_6H_5$. *B.* Aus 10 Thln. Sorbit (gelöst in 10 Thln. H_2O), 1 Thl. HCl (von 22° B.) und (1 Mol.) Benzaldehyd (MEUNIER, *A. ch.* [6] 22, 424). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 163—175°. Unlöslich in Aether.

Dibenzylidensorbit $C_{20}H_{22}O_6 = (OH)_2.C_6H_8O_4(CH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1 Thl. Sorbit, gelöst in 1 Thl. Wasser, mit 1 Thl. HCl (22° B.) und (2 Mol.) Benzaldehyd (MEUNIER). Man wäscht den gebildeten Niederschlag mit Wasser und kocht ihn (1 Thl.) einige Stunden lang mit (500 Thln.) Wasser. Hierbei bleibt Dibenzylidensorbit ungelöst, den man, heifs, abfiltrirt. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 162°.

Benzalglykoheptit $C_{14}H_{20}O_7 = C_7H_{14}O_7:CH.C_6H_5$. a. α-Derivat. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 1 g Glykoheptit mit 2 g Benzaldehyd und 1,5 ccm H_2SO_4 (von 50 %) (E. FISCHER, *A.* 270, 83). — Sehr feine, glänzende Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 214°. Löslich in 4 Thln. kochendem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol (E. FISCHER, *B.* 27, 1534).
b. β-Derivat. *B.* Man schüttelt 10 Minuten lang, unter Kühlung und im Dunkeln, 3 g α-Glykoheptit, gelöst in 6 ccm Schwefelsäure (von 50 %), mit 3 g Benzaldehyd und lässt 12 Stunden im Dunkeln stehen (E. FISCHER, *B.* 27, 1533). Entsteht, neben dem α-Derivat, aus d-Glykoheptit, Benzaldehyd und Schwefelsäure (F.). — Schmelzp.: 155 bis 156° (kor.). Schwer löslich in kaltem Wasser. Löslich in 4 Thln. kochendem Wasser. Verwandelt sich mit Wasser oder schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in die α-Modifikation.

Perseïtdibenzyliden $C_{21}H_{24}O_7 = C_7H_{12}O_7(CH.C_6H_5)_2$. *D.* Wie Mannitdibenzyliden (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 19, 16). — Sehr feine Nadeln. Erweicht gegen 219°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in absol. Alkohol. Wird durch Kochen mit verd. Mineralsäuren in Benzaldehyd und Perseït zerlegt.

Benzylidenrosanilin $C_{27}H_{13}N_3$. *B.* Beim Erwärmen von Fuchsin mit Bittermandelöl auf 120° (SCHIFF, *A.* 140, 110); beim Schütteln einer verdünnten, schwefligsauren Lösung von Fuchsin mit Bittermandelöl (SCHIFF, *Z.* 1867, 176). — Kupferglänzend. — $(C_{27}H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Braun.

Benzaldehyd-Benzylmerkaptal $C_{21}H_{20}S_2 = C_6H_5.CH(S.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus (1 Mol.) Benzaldehyd, (2 Mol.) Benzylmerkaptan und HCl (FROMM, JUNIUS, *B.* 28, 1111). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 64°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Geht, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (und verd. H_2SO_4), in Benzylidendibenzylsulfon über.

Benzylidendibenzylsulfon $C_{21}H_{20}S_2O_4 = C_6H_5.CH(SO_2.C_7H_7)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Benzaldehydbenzylmerkaptal mit $KMnO_4$ (+ verd. H_2SO_4) (FROMM, JUNIUS, *B.* 28, 1111; vgl. LAVES, *B.* 25, 360). — Schmelzp.: 213°.

Benzaldehyd und Phenole. **Verbindung** $C_{26}H_{20}O_2$. *B.* Bei einstündigem Kochen (in einer CO_2-Atmosphäre) von 13,3 g Benzaldehyd mit 15 g Phenol, 20 Alkohol und 5 Tropfen Salzsäure (MICHAEL, RYDER, *Am.* 9, 130). $2C_6H_6O + 2C_7H_6O = C_{26}H_{20}O_2 + 2H_2O$. — Harzartig.

Diacetylderivat $C_{30}H_{24}O_4 = C_{26}H_{18}O_2(C_2H_3O)_2$. Amorph (MICHAEL, RYDER). Löslich in Essigsäure.

Benzylidendiphenylsulfon (**Phenyldiphenylsulfonmethan**) $C_{19}H_{16}S_2O_4 = C_6H_5.CH(SO_2.C_6H_5)_2$. *B.* Man erhitzt Benzotrichlorid mit Thiophenol und Natronlauge mehrere Tage lang auf 115° und oxydirt das Produkt mit $KMnO_4$ (und Schwefelsäure) (LAVES, *B.* 25, 355). Durch Oxydation von $C_6H_5.CH(S.C_6H_5)_2$ (L.). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 262°.

Benzylidendithio-Di-p-Bromphenyläther (**Benzaldehyd-p-Bromphenylmerkaptan**) $C_{19}H_{14}Br_2S_2 = C_6H_5.CH(S.C_6H_4Br)_2$. *B.* Bei 10 Minuten langem Einleiten von HCl in ein erwärmtes Gemisch aus 1 Thl. Benzaldehyd und 3,5 Thln. p-Bromthiophenol (BAUMANN, *B.* 18, 885). Man schüttelt das Produkt mit Natron und krystallisirt es aus Alkohol oder Aether um. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 79—80°.

Benzalglykol-β-Dinaphtyläther, Benzyliden-β-Dinaphtol $C_{27}H_{20}O_2 = C_6H_5.CH(OC_{10}H_7)_2$. *B.* Man versetzt ein Gemisch von 5,3 Thln. Benzaldehyd, 7,2 g β-Naphtol und 30 Thln. Eisessig, unter Abkühlen, mit 2 Thln. rauchender HCl und lässt das Ganze einige Tage bei 0° stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden zerrieben und erst mit kaltem, dann mit heifsem CS_2 ausgelaugt (CLAISEN, *A.* 237, 269). — Kleine Tafeln. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 204—205°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln, unlöslich in Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv dunkelrother Farbe. Wandelt sich bei 210° in Benzaldinaphtyloxyd $C_6H_5.CH\left\langle\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}\right\rangle O$ um.

Benzalthionaphtyläther, Oxybenzylnaphtalinsulfür $C_{17}H_{14}OS = C_6H_5.CH(OH).S.C_{10}H_7$. a. α-Derivat. Durch Vermischen der Lösungen von (1 Mol.) Benzaldehyd und 1 Mol. α-Thionaphtol in Ligroïn (COLSON, *Bl.* [3] 11, 786). — Schmelzp.: 48—49°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn. Mit HCl-Gas entsteht Benzaldehyd-α-Naphtylmerkaptal $C_{27}H_{20}S_2$.

b. β-Derivat. Schmelzp.: 49° (C.).

Benzaldithionaphtyläther $C_{27}H_{20}S_2 = C_6H_5.CH(S.C_{10}H_7)_2$. a. α-Derivat. Beim Behandeln eines Gemisches aus Benzaldehyd und 2 Mol. α-Thionaphtol mit Salzsäuregas (COLSON). — Schmelzp.: 136—137°.

b. β-Derivat. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 137°. Fast unlöslich in Alkohol; löst sich in Aether viel schwerer als das α-Derivat.

Bittermandelöl und Resorcin. **Verbindungen** $C_{26}H_{20}O_4 = \begin{matrix}C_6H_5.C.C_6H_3(OH)_2\\ \dot{C}_6H_5.\dot{C}.C_6H_3(OH)_2\end{matrix}$ (?).
a. α-Verbindung $C_{26}H_{20}O_4 + 3H_2O$ (?). *B.* Benzaldehyd und Resorcin verbinden sich selbst bei Siedehitze nicht. Löst man aber beide in Alkohol und giebt einen Tropfen HCl hinzu, so erfolgt Vereinigung unter Wärmeentwickelung (MICHAEL, *Am.* 5, 340). $2C_7H_6O + 2C_6H_6O_2 = C_{26}H_{20}O_4 + 2H_2O$. — Farbloses Harz. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Schmilzt in kochendem Wasser zu einer rothen Masse. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann erst oberhalb 330° unter völliger Zersetzung. Löst sich sehr leicht in Alkalien; die Lösung absorbirt lebhaft Sauerstoff. Wird durch HCl in zwei krystallisirte Produkte umgewandelt, von denen das eine isomer mit der Verbindung $C_{26}H_{20}O_4$ ist.

Acetylderivat $C_{34}H_{28}O_8 = C_{26}H_{16}O_4(C_2H_3O)_4$. Amorph, unlöslich in kalten Alkalien (MICHAEL, *Am.* 5, 343).

b. β-Verbindung $C_{26}H_{20}O_4 + 4H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von HCl auf die α-Verbindung (MICHAEL, *Am.* 5, 344). — *D.* Zu der heifsen Lösung von 5 Thln. Benzaldehyd und 10 Thln. Resorcin in 20 Thln. Wasser setzt man 3—4 ccm Wasser, welche mit einigen Tropfen konc. HCl vermischt waren, und erhitzt im Wasserbade, so lange ein Niederschlag entsteht. Das Filtrat liefert, bei abermaligem Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser, wieder einen Niederschlag. Diesem entzieht man die β-Verbindung durch Auskochen mit viel Alkohol. — Quadratische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 330°. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Alkalien. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin und Benzoësäure. Wird von Natriumamalgam in die Verbindung $C_{26}H_{22}O_4$ umgewandelt.

Acetylderivat $C_{34}H_{28}O_8 = C_{26}H_{16}O_4(C_2H_3O)_4$. Prismen (aus Xylol) (M.). Wenig löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Alkalien.

Verbindung $C_{26}H_{22}O_4$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von β-$C_{26}H_{20}O_4$ mit Natriumamalgam (MICHAEL, *Am.* 5, 345). Man fällt die möglichst vor Luft geschützte Lösung mit HCl. — Quadratische Prismen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol.

Orcinderivat $C_{22}H_{24}O_4$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 10 g Orcin mit 8,5 g Benzaldehyd, 15 g absolutem Alkohol und zwei Tropfen Salzsäure (MICHAEL, RYDER, *Am.* 9, 133). — Amorph.

Bittermandelölpyrogallol. Schüttelt man eine Lösung von Pyrogallol in Salzsäure mit einem Gemisch von Bittermandelöl und sehr viel Salzsäure, so fällt ein amorpher Körper $C_{26}H_{22}O_7$ aus (BAEYER, *B.* 5, 280). $2C_7H_6O$ (Bittermandelöl) $+ 2C_6H_6O_3 = C_{26}H_{22}O_7 + H_2O$.

Setzt man zu der kochenden Lösung von Bittermandelöl und Pyrogallol in viel absolutem Alkohol allmählich ganz koncentrirte Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag erfolgt, kühlt dann rasch ab und lässt 24 Stunden stehen, so krystallisirt ein isomerer Körper $C_{26}H_{22}O_7$ aus. Derselbe ist in Alkohol so gut wie unlöslich, etwas löslich in Aceton; er krystallisirt in schief abgeschnittenen Prismen. Nach MICHAEL und RYDER (*Am.* 9, 131) kommt dem Körper die Formel $C_{26}H_{20}O_6$ zu. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liefert er ein **Hexacetylderivat** $C_{26}H_{14}(C_2H_3O)_6O_6$, das (aus Essigsäure) in Prismen krystallisirt.

Erhitzt man Pyrogallol mit Bittermandelöl, so bildet sich der harzige Körper $C_{26}H_{22}O_7$ und daneben ein rothes Oxydationsprodukt $C_{26}H_{16}O_7$, das, durch Reduktionsmittel, in den farblosen Körper $C_{26}H_{22}O_7$ übergeführt werden kann (BAEYER, *B.* 5, 25).

Benzylidenisodiphenyloxäthylamin $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd, Glycin und Natronlauge (ERLENMEYER, *B.* 28, 1866). Beim Kochen von Benzaldehyd mit Isodiphenyloxäthylamin und Alkohol (E.). — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Wird von Säuren in Benzaldehyd und Isodiphenyloxäthylamin zerlegt.

Verbindungen von Benzaldehyd mit Säuren. **Benzaldehydoxyjodid** $C_{21}H_{18}J_4O$. *B.* Bittermandelöl absorbirt Jodwasserstoffgas unter Erwärmen. Es bilden sich zwei Schichten. Die untere wird mit kaltem Wasser und Natriumdisulfit gewaschen, wobei sie krystallinisch erstarrt (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 20). $3C_7H_6O + 4HJ = C_{21}H_{18}J_4O + 2H_2O$. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 28°. Riecht nach Kresse. Die Dämpfe reizen Augen und Nase heftig zu Thränen. Unlöslich in Wasser. Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wässerige Alkalien sind ohne Wirkung; alkoholisches Kali bewirkt aber Zerlegung, namentlich in der Wärme. Zersetzt sich beim Erhitzen für sich nicht viel oberhalb 100°.

Dioxybenzylphosphinsäure $C_6H_5.CH(OH)_2PO.OH$ s. Phosphorverbindungen.

Verbindungen von Bittermandelöl mit organischen Säuren. **Benzylidendiacetat** $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5.CH(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus Benzylidenchlorid und Silberacetat (WIGKE, *A.* 102, 368; NEUHOF, *A.* 146, 323; LIMPRICHT, *A.* 139, 321). Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Essigsäureanhydrid auf 230° (GEUTHER, *A.* 106, 251) oder besser auf 150° (HÜBNER, *Z.* 1867, 277). — Krystallplatten und Schwalbenschwanzkrystalle (aus Aether). Schmelzp.: 45—46° (PERKIN, Z. 1868, 172). Siedet gröſstentheils unzersetzt bei 220°; ein kleiner Theil zerfällt bei der Destillation in Bittermandelöl und Essigsäureanhydrid. Aeuſserst leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzaldehydglycindisulfit $C_9H_{13}NSO_6 = C_7H_6O.C_2H_5NO_2.H_2SO_3$. *D.* Durch Versetzen einer mit SO_2 gesättigten, wässerigen Glycinlösung mit Bittermandelöl (SCHIFF, *A.* 210, 125). — Syrup, der im Exsiccator allmählich krystallinisch erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Säuren und Alkalien gespalten.

Benzylidendithioglykolsäure $C_{11}H_{12}S_2O_4 = C_6H_5.CH(S.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Benzaldehyd mit Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* 21, 479). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 123—124°. Wird von $KMnO_4$ zu Benzylidendimethylsulfon oxydirt.

Benzalacetylkreatinin $C_{13}H_{13}N_3O_2$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. Kreatinin und 3 Mol. Essigsäureanhydrid (ERLENMEYER, *A.* 284, 51). — Goldgelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 213°. Schwer löslich in heiſsem Alkohol und Eisessig.

Benzylidencyanessigsäure $C_{10}H_7NO_2 = C_6H_5.CH:C(CN).CO_2H$. *B.* Beim Aufkochen von (1 Mol.) Benzaldehyd mit 1 Mol. Cyanessigsäure (FIQUET, *Bl.* [3] 7, 11). — Schmelzp.: 180°. Zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und Zimmtsäurenitril. Nimmt kein Brom auf. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Benzaldehyd und NH_3.

Benzylidenrhodaninsäure $C_{10}H_7NOS_2 = C_6H_5.CH:C(SH).CO.S.CN$. *B.* Eine Lösung von 10 g Rhodaninsäure $C_3H_3NOS_2$ in 50 g Alkohol (von 90 %) wird mit 30 g Vitriolöl und dann, auf dem Wasserbade, allmählich mit 15 g Benzaldehyd versetzt (NENCKI, SIEBER, *B*, 17, 2278). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Wasser um. — Nadeln. Schmelzp.: 200°. Spaltet, beim Erwärmen mit Alkalien, Benzaldehyd ab. Beim Erwärmen mit Barythydrat erfolgt Spaltung in Thiophenyloxyakrylsäure $C_9H_8SO_2$ und Rhodanwasserstoff. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure $C_{10}H_7NS_2O_5$ gebildet. — $Ag.C_{10}H_6NOS_2$. Gelbgrüner, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit ammoniakalischer Silberlösung.

Nitrobenzylidenrhodaninsäure $C_{10}H_6N_2S_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH:C(SH).CO.SCN$. a. o-Derivat. *B.* Aus o-Nitrobenzaldehyd und Rhodaninsäure, wie beim p-Derivat (BONDZYNSKI, *M.* 8, 358). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 188—189°. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Alkohol viel leichter, als das p-Derivat. — $Ba(C_{10}H_5N_2S_2O_3)_2 + C_{10}H_6N_2S_2O_3$. Orangefarbige Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser.

b. p-Derivat. *B.* Man giefst 30 g Vitriolöl in eine warme Lösung von 10 g Rhodaninsäure und 12 g p-Nitrobenzaldehyd in 50 ccm warmem, absolutem Alkohol (BONDZYNSKI, *M.* 8, 357). Man lässt das Gemisch ½—1 Stunde auf dem Wasserbade stehen und krystallisirt dann das Ausgeschiedene aus Alkohol um. — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 250—252°. Leicht löslich in Alkohol.

o-Aminobenzylidenrhodaninsäure $C_{10}H_8N_2S_2O = NH_2.C_6H_4.CH:C(SH).CO.SCN$. *B.* Man giefst die alkoholische Lösung von 5 g o-Nitrobenzylidenrhodaninsäure in die mit überschüssigem NH_3 versetzte, warme Lösung von 30 g Eisenvitriol in 80 ccm Wasser (BONDZYNSKI, *M.* 8, 361). Man fällt die filtrirte Lösung durch verdünnte HCl. — Blutrothe, atlasglänzende Krystalle (aus Alkohol). Wird bei 200° gelb und zersetzt sich bei 265—269° vollständig. Löst sich in Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl.

Acetylderivat $C_{12}H_{10}N_2S_2O_2 = C_{10}H_7(C_2H_3O)N_2S_2O$. *B.* Entsteht, neben dem Diacetylderivat, beim Kochen von 1 Thl. o-Aminobenzylidenrhodaninsäure mit 6 bis 8 Thln. Essigsäureanhydrid (BONDZYNSKI, *M.* 8, 362). Man filtrirt, ehe völlige Lösung erfolgt, das Monoacetylderivat ab. Aus dem Filtrate fällt Wasser das Diacetylderivat. — Lange, citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter totaler Zersetzung, bei 280 bis 285°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in NH_3.

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}N_2S_2O_3 = C_{10}H_6(C_2H_3O)_2N_2S_2O$. *B.* Siehe das Monoacetylderivat (BONDZYNSKI). — Goldgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 189°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in NH_3.

Benzylidensenfölessigsulfonsäure (**Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure**)
$C_{10}H_7NS_2O_5 = \begin{matrix} CO.S.C:CH.C_6H_4.SO_3H \\ NH-CO \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Benzylidenrhodaninsäure mit 4 Thln. Vitriolöl (GINSBURG, BONDZYNSKI, *B.* 19, 119). $C_{10}H_7NS_2O_2 + O_3 = C_{10}H_7NS_2O_5$. Beim Erhitzen von 1 Thl. Benzylidensenfölessigsäure $C_{10}H_7NSO_2$ (Bd. II, S. 1638) oder benzylidencarbamidthioglykolsaurem Natrium $C_{10}H_8NSO_3.Na$ (Bd. II, S. 1638) mit Vitriolöl auf 150° (ANDREASCH, *M.* 10, 77). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Starke Säure; die Alkalisalze werden durch Mineralsäuren nicht zerlegt. — Die Alkalisalze krystallisiren; sie lösen sich in überschüssigen Alkalien und werden daraus durch Essigsäure gefällt. — $NH_4.\bar{A}$. — $Na.\bar{A}$. Perlmutterglänzende, mikroskopische Täfelchen (A.). — $K.\bar{A}$.

Nitrobenzylidenrhodaninoxysulfonsäure $C_{10}H_6N_2S_2O_7$. *B.* Man erhitzt 1 Thl. benzylidenrhodaninoxysulfonsaures Natrium mit 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,22) und verdampft zur Trockne, sobald die Entwickelung salpetriger Dämpfe aufgehört hat. Man wäscht den Rückstand mit Aether und löst ihn hierauf in heifsem, absolutem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt das Salz $Na.C_{10}H_5N_2S_2O_7$ (über H_2SO_4 getrocknet) in kanariengelben Nadeln. Beim Verdunsten der Mutterlauge krystallisirt das Salz $Na.C_{10}H_5N_2S_2O_7 + H_2O$ in weifsen Nadeln. Dieses weifse Salz löst sich leichter in Alkokol, aber schwerer in Wasser, als das wasserfreie gelbe Salz (GINSBURG, BONDZYNSKI, *B.* 19, 122).

Benzylidendiisovalerianat $C_{17}H_{24}O_4 = C_6H_5.CH(C_5H_9O_2)_2$. Oelig (WICKE, *A.* 102, 369).

Benzylidenoxalat $C_7H_6.C_2O_4$ existirt nicht. Benzylidenchlorid wirkt sehr heftig und unter fast völliger Zerstörung der organischen Substanz auf Silberoxalat ein (WICKE). Lässt man die Reaktion unter Steinöl vor sich gehen, so bilden sich Bittermandelöl, CO und CO_2 (GOLOWKINSKY, *A.* 111, 253). $C_6H_5.CHCl_2 + Ag_2C_2O_4 = 2AgCl + C_7H_6O + CO + CO_2$.

Chlorbenzylbenzoat $C_{14}H_{11}ClO_2 = C_7H_5O_2.CHCl.C_6H_5 = C_6H_5.CH\langle{}^{O}_{O}\rangle CCl.C_6H_5$ (?). *B.* Entsteht, neben Benzoylchlorid, bei der Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1850, 489). Aus Benzaldehyd und Benzoylchlorid (SCHIFF, *A.* 154, 347). — Blätter. Zerfällt, beim Erhitzen, in Benzoylchlorid und Bittermandelöl. Kaltes Wasser ist ohne Wirkung, beim Kochen mit Wasser tritt aber Spaltung in Bittermandelöl, HCl und Benzoësäure ein.

Brombenzylbenzoat $C_{14}H_{11}BrO_2 = C_7H_5O_2.CHBr.C_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf Bittermandelöl (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 266). Lässt sich leichter darstellen durch Zusammenbringen von Bittermandelöl mit Benzoylbromid (CLAISSEN, *B.* 14, 2475). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 69—70°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, wenig in Ligroïn. Zerfällt, beim Aufbewahren, leicht in Bittermandelöl und Benzoylbromid und ebenso, sofort, bei der Destillation.

Benzylidendibenzoat $C_{21}H_{16}O_4 = C_7H_6(C_7H_5O_2)_2$. *B.* Aus Benzylidenchlorid und Silberbenzoat (ENGELHARDT, *J.* 1857, 471; vgl. WICKE, *A.* 102, 370). — Krystallinisch.

Verbindung von Benzaldehyd mit m-Aminobenzoësäure: SCHIFF, *A.* 210, 120.

Benzaldehyd-m-Aminobenzoësäuredisulfit $C_{14}H_{15}NSO_6 = C_7H_6O.C_7H_7NO_2.H_2SO_3$. *B.* Beim Schütteln von Benzaldehyd mit einer mit SO_2 gesättigten, wässerigen Lösung von m-Aminobenzoësäure (SCHIFF, *A.* 210, 124). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Säuren und Alkalien in seine Komponenten zerlegt.

Benzalaminophenylmilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CH(N:CH.C_6H_5).CO_2H$ s. Bd. II, S. 1576.

Substitutionsprodukte des Bittermandelöls. **Chlorbenzaldehyd** $C_7H_5ClO = C_6H_4Cl.CHO$. a. ***o-Chlorbenzaldehyd.*** *B.* Durch Erhitzen von o-Chlorbenzylidenchlorid $C_6H_4Cl.CHCl_2$ mit Wasser auf 170° (HENRY, *J.* 1869, 508). Lässt sich leichter darstellen durch Oxydation von o-Chlorzimmtsäure mit $KMnO_4$ (STUART, *Soc.* 53, 140). Aus o-Chlortoluol und $CrO_2.Cl_2$, beide gelöst in CS_2 (STUART, ELLIOT, *Soc.* 53, 803) und Zersetzen des gebildeten Produktes durch Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 150° (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 55). — *D.* Man versetzt 1100 g rohes o-Chlorbenzalchlorid mit einem Gemisch aus 2200 g Vitriolöl und 2200 g rauchender Schwefelsäure (mit 10 % SO_3) und rührt 6 Stunden lang tüchtig um. Dann wird die abgegossene schwefelsaure Lösung auf Eis gegossen (H. ERDMANN, *A.* 272, 152). — Nadeln, die bei —4,5 dis —3° semelzen. Siedep.: 213—214° (ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* 247, 368). Spec. Gew. = 1,29 bei 8° (HENRY). Riecht stechend.

b. ***m-Chlorbenzaldehyd.*** *B.* Durch Erhitzen von m-Chlorbenzylidenchlorid mit entwässerter Oxalsäure auf 155° (ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* 247, 368). Aus m-Nitrobenzaldehyd durch Austausch von NO_2 gegen Cl (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 59; EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 135). — Lange Prismen. Schmelzp.: 17—18°, Siedep.: 213—214° (E., SCH.). Schmelzp.: 13°; Siedep.: 210,5—211,5°; spec. Gew. = 1,2565 bei 4°; 1,2497 bei 15° (E., E.).

c. ***p-Chlorbenzaldehyd.*** *B.* Beim Kochen von p-Chlorbenzylchlorid mit Bleinitratlösung; beim Erhitzen von p-Chlorbenzylidenchlorid $C_6H_4Cl.CHCl_2$ mit Wasser im Rohr (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 352). Bei der Destillation von Trichlortribenzylamin mit Bromwasser (BERLIN, *A.* 151, 140). $(C_7H_6Cl)_3N + H_2O + 2Br = C_7H_5ClO + (C_7H_6Cl)_2NH.HBr + HBr$. Beim Einleiten von Chlor in, mit Jod versetzten, Aethylbenzyläther (SINTENIS, *B.* 4, 699). — *D.* Man kocht (10 Thle.) p-Chlorbenzylbromid $C_6H_4Cl.CH_2Br$ mit (14 Thln.) Bleinitrat und (100 Thln.) Wasser, im CO_2 Strome (JACKSON, WHITE, *B.* 11, 1043). Man übergiefst Aethyl-p-Chlorbenzyläther $C_6H_4Cl.CH_2.OC_2H_5$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ERRERA, *G.* 17, 209). — Platten. Riecht nach Bittermandelöl. Schmelzp.: 47,5° (J., W.). Siedep.: 213—214° (ERDMANN, KIRCHHOFF, *A.* 247, 368). Etwas löslich in kaltem Wasser, viel löslicher in kochendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Verbindung mit Natriumdisulfit ist krystallinisch und schwer löslich.

Dichlorbenzaldehyd $C_7H_4Cl_2O = C_6H_3Cl_2.CHO$. a. ***2,4-Dichlorbenzaldehyd.*** *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. 2,4-Dichlorbenzalchlorid $C_6H_3Cl_2.CHCl_2$ mit 4 Thln. rauch. Schwefelsäure (mit 5 % SO_3) auf 40° (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 68). — Prismen. Schmelzp.: 70—71°. Riecht nach Bittermandelöl. Wird von $KMnO_4$ zu 2,4-Dichlorbenzoësäure oxydirt.

b. ***2,5-Dichlorbenzaldehyd.*** *B.* Aus 5-Nitro-2-Chlorbenzaldehyd, durch Austausch von NO_2 gegen Chlor (ERDMANN, *A.* 272, 163). — Nadeln (aus Alkohol) (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 70). Schmelzp.: 57—58° (GNEHM, *B.* 17, 753). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

c. ***3,4-Dichlorbenzaldehyd.*** *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. 3,4-Dichlorbenzalchlorid $C_6H_3Cl_2.CHCl_2$ mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure (enthaltend 5 % SO_3) auf 40—50° (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 72). Man giefst auf Eis. — Schmelzp.: 43—44°; Siedep.: 247—248°. Riecht nach Bittermandelöl. Leicht flüchtig mit Bittermandelöl.

Trichlorbenzaldehyd $C_7H_3Cl_3O = C_6H_2Cl_3.CHO$. a. ***2,3,4-Trichlorbenzaldehyd.*** *B.* Bei ½stündigem Erwärmen von 2,3,4-Trichlorbenzylidenchlorid mit 250 g rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (SEELIG, *A.* 237, 149). — Man giefst die Lösung in Schnee, löst den erhaltenen Niederschlag in Aether und behandelt die Lösung mit $NaHSO_3$. Das ausgeschiedene Doppelsulfit wird abfiltrirt, in Wasser gelöst, die Lösung mit Aether gewaschen und durch Soda zerlegt. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°.

b. ***2,4,5-Trichlorbenzaldehyd.*** *B.* Beim Erhitzen von 2,4,5-Trichlorbenzylidenchlorid $C_6H_2Cl_3.CHCl_2$ mit Wasser auf 260° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 238). Entsteht, auch beim Behandeln von 1 Thl. α-Trichlorbenzylidenchlorid mit 2 Thln. rauch. Schwefelsäure (SEELIG, *A.* 237, 147). — Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 110—111° (B., K.); 112—113° (S.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, leichter in CS_2 und Benzol und noch leichter in $CHCl_3$. Oxydirt sich kaum an der Luft.

Brombenzaldehyd $C_7H_5BrO = C_6H_4Br.CHO$. a. ***o-Brombenzaldehyd.*** *B.* Durch Kochen von o-Brombenzylbromid mit Bleinitrat und Wasser (JACKSON, WHITE, *Am.* 3, 32). Aus o-Bromtoluol und $CrO_2.Cl_2$, beide gelöst in CS_2 und Zersetzen des gebildeten Produktes durch Wasser (STUART, ELLIOT, *Soc.* 53, 804). — Schmelzp.: 21—22°; Siedep.: 230° (STUART, *Soc.* 53, 140). Oxydirt sich sehr leicht an der Luft.

b. ***m-Brombenzaldehyd.*** *D.* Man trägt allmählich (späterhin unter Kühlung) 100 g m-Nitrobenzaldehyd in die Lösung von 450 g konc. $SnCl_2$ in 600 g konc. HCl ein, kocht auf, verdünnt, nach dem Erkalten, mit 100 ccm Wasser, und trägt allmählich, unterhalb 0°, eine Lösung von 46 g $NaNO_2$ in 200 ccm Wasser ein. Das entstandene Diazochlorid wird allmählich in eine siedende Cu_2Br_2-Lösung (dargestellt durch Kochen bis zur Entfärbung von 100 g Kupfervitriol mit 248 g KBr, 640 ccm Wasser, 88 g Vitriolöl und 160 g Kupferdraht) eingetragen (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* 284, 141). Man destillirt mit Wasserdampf; vgl. MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1890. — Erstarrt im Kältegemisch. Siedep.: 215—216° bei 716 mm (E., G.).

c. ***p-Brombenzaldehyd.*** *D.* Aus Aethyl-p-Brombenzyläther $C_6H_4Br.CH_2.OC_2H_5$ und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ERRERA, *G.* 17, 206). Aus p-Bromtoluol und $CrO_2.Cl_2$ (WÖRNER, *B.* 29, 153). — Schmelzp.: 57° (JACKSON, WHITE, *B.* 11, 1043).

Jodbenzaldehyd $C_7H_5JO = C_6H_4J.COH$. a. ***o-Jodbenzaldehyd.*** Schmelzp.: 37° (STUART, *Soc.* 53, 141).

b. ***p-Jodbenzaldehyd.*** *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd u. s. w. (HANTZSCH, *Ph. Ch.* 13, 520; vgl. JACKSON, WHITE). — Schmelzp.: 77°.

m-Nitrosobenzaldehyd $C_7H_5NO_2 = C_6H_4(NO).CHO$. *B.* Bei der Oxydation der Verbindung $(C_7H_5NO)_x$ (s. S. 15) (BAMBERGER, *B.* 28, 250) — Nadeln. Schmelzp.: 106,5 bis 107°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

Nitrobenzaldehyd $C_7H_5NO_3 = C_6H_4(NO_2).CHO$. a. ***o-Nitrobenzaldehyd.*** *B.* Entsteht, neben viel m-Nitrobenzaldehyd, beim Eintragen von Bittermandelöl in Salpeterschwefelsäure (RUDOLPH, *B.* 13, 310). Bei der Oxydation von o-Nitrobenzaldoxim mit Chromsäuregemisch (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 829). Bei der Oxydation von o-Nitrozimmtsäureester mit HNO_2 oder mit $KMnO_4$ (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 14, 2803). — *D.* Man suspendirt 50 g o-Nitrozimmtsäure in 2½ l Wasser, neutralisirt mit Soda und trägt in die filtrirte, durch Eis gekühlte und mit 1 l Benzol vermischte Lösung allmählich 1225 ccm einer kalt gesättigten Lösung von $KMnO_4$ ein. Nach jedem Zusatz von $KMnO_4$ wird lebhaft geschüttelt. Nun löst man den ausgeschiedenen Braunstein durch Zugiefsen einer warmen Lösung von 150 g Natriumsulfit und dann von Salzsäure, hebt die Benzolschicht ab und destillirt sie nach dem Filtriren (EINHORN, *B.* 17, 121). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 43,5—44,5° (G., M.); 46° (F., H.). Riecht in der Kälte nach Bittermandelöl, in der Hitze stechend. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., weniger in Wasser. Liefert mit $NaHSO_3$ eine in glänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, die in Wasser leicht löslich ist. Wird von koncentrirter, wässeriger Natronlauge glatt zerlegt in o-Nitrobenzoësäure und o-Nitrobenzylalkohol. Wird von verdünnter Chamäleonlösung zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat o-Nitrozimmtsäure. Liefert, beim Behandeln mit Essigsäure und Zinn oder mit Zinkstaub und NH_3, Anthranil (s. Bd. II, S. 1246); mit Zn und HCl entstehen ein

gelbes, amorphes Kondensationsprodukt von o-Aminobenzaldehyd und wenig o-Aminobenzylalkohol (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 15, 2105). Verbindet sich mit Aceton zu dem Keton $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ und mit Aldehyd zu $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CHO$. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter wässeriger Cyankaliumlösung, o-Azoxybenzoësäure. Aus o-Nitrobenzaldehyd, Acetessigester und NH_3 entstehen ein Körper $C_{19}H_{20}N_4O_5$ und o-Nitrohydrophenyllutidindicarbonsäureester $C_6H_4(NO_2).C_5H_2N(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. o-Nitrobenzaldehyd, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als o-Nitrobenzoësäure über (SIEBER, SMIRNOW, *M.* 8, 92).

Verbindung mit Acetaldehyd $C_9H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CHO$ (?). *B.* Beim Versetzen eines Gemisches von o-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd mit wenig Barytwasser (BAEYER, DREWSEN, *B.* 15, 2861). — Krystallinisch. Schmelzp.: 120°. Liefert, mit Ag_2O, eine bei 127° schmelzende Säure (Nitrophenyl-β-Milchsäure?), die, mit Kali, kein Indigblau abscheidet. Mit Barytwasser werden bei 108—109° schmelzende Nadeln des **Alkohols** $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2(OH)$ erhalten. Natronlauge scheidet aus der Verbindung $C_9H_9NO_4$ Indigblau ab.

2-Nitrobenzylidenrhodaninsäure $C_{10}H_6N_2S_2O_3$ s. S. 12.

Base $C_7H_5N = C_6H_4\langle{}^{N}_{CH}$. *B.* Beim Behandeln von o-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig (RUDOLPH, *B.* 13, 311). — $C_7H_5N.HCl$. Blättchen.

Gechlorte Base $C_7H_4ClN = C_6H_3Cl\langle{}^{N}_{CH}$. *B.* Aus o-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Salzsäure (RUDOLPH). — Schmelzp: 82—84°. — $C_7H_4ClN.HCl + H_2O$. Blättchen.

b. ***m-Nitrobenzaldehyd.*** *B.* Man löst 1 Vol. Bittermandelöl in einer Mischung von 5 Vol. rauchender Salpetersäure und 10 Vol. Vitriolöl bei 15° (WIDMANN, *B.* 13, 678), fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus wässerigem Alkohol um (BERTAGNINI, *A.* 79, 260). Man löst 110 g KNO_3 in Vitriolöl und trägt, unter Abkühlen, 100 g Bittermandelöl ein, so dass die Temperatur nicht über 5° steigt (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 14, 2802; EHRLICH, *B.* 15, 2010). — Dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 58° (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 9, 1463). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem. Reichlich löslich in Alkohol und Aether. Mol.-Verbrennungswärme = 800,3 Cal. bei konst. Druck (MATIGNON, DELIGNY, *Bl.* [3] 13, 1047). Liefert, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Wasser, die Verbindung $(C_7H_5NO)_x$. Aus m-Nitrobenzaldehyd, Acetessigester und NH_3 entsteht m-Nitrohydrophenyllutidindicarbonsäureester $C_6H_4(NO_2).C_5H_2N(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Aus m-Nitrobenzaldehyd, Benzol und Vitriolöl entsteht m-Nitrotriphenylmethan. Verhalten gegen H_2S: WÖRNER, *B.* 29, 156. m-Nitrobenzaldehyd, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als m-Nitrohippursäure über (SIEBER, SMIRNOW, *M.* 8, 91).

Verbindung $[C_7H_5(NO_2)O]_4.PH_3$. *B.* Wie die analoge Verbindung $(C_7H_6O)_4.PH_3$ (S. 6) (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 333). — Pulver. Unlöslich in Alkohol.

Verbindungen von Nitrobenzaldehyd mit Disulfiten (BERTAGNINI, *A.* 85, 190). $C_7H_5(NO_2)O + (NH_4)HSO_3 + {}^1/_2H_2O$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol. — $C_7H_5(NO_2)O + NaHSO_3$. Blätter. Leicht löslich in siedendem Wasser, weniger in kaltem.

Nitrobenzaldehyd-Anilindisulfit $C_7H_5(NO_2)O + (C_6H_5.NH_2.H_2SO_3)$. Platte Nadeln (SCHIFF, *A.* 195, 301).

Verbindung $(C_7H_5NO)_x$. *B.* Bei der Reduktion von m-Nitrobenzaldehyd mit Zinkstaub und Wasser (BAMBERGER, *B.* 28, 250). — Sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w. Liefert, bei der Oxydation, m-Nitrosobenzaldehyd.

c. ***p-Nitrobenzaldehyd.*** *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 10 Thln. p-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ mit 14 Thln. $Pb(NO_3)_2$, 60 Thln. Wasser und 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (FISCHER, GREIFF, *B.* 13, 670). Beim Kochen von p-Nitrophenylnitroakrylsäure mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure (BAEYER, *B.* 14, 2317; FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 2577). Entsteht auch beim Kochen des Aethylesters dieser Säure mit viel Wasser (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 212). — *D.* In die Lösung von 103,5 g p-Nitrozimmtsäuremethylester in 1400 g Vitriolöl trägt man allmählich 135,5 g fein pulverisirten Salpeter ein, so dass sich das Gemisch auf höchstens 60—70° erwärmt. Nach beendeter Reaktion lässt man 6 Stunden stehen und gießt dann das Gemisch in die 10fache Menge Eiswasser. Der erhaltene Niederschlag wird 6 Stunden lang mit dreiprocentiger Sodalösung behandelt, dann abfiltrirt, gut gewaschen und mit Wasser destillirt (BASLER, *B.* 16, 2714). Man versetzt eine Lösung von 20 g p-Nitrotoluol in 80—100 g CS_2 mit 45 g CrO_2Cl_2, lässt einige Tage stehen, filtrirt dann, wäscht den Niederschlag mit CS_2 und zerlegt ihn durch Wasser (RICHTER, *B.* 19, 1061). — Lange, dünne Prismen

(aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 106°. Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Ziemlich widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel: koncentrirte Salpetersäure wirkt selbst beim Kochen kaum ein; mit Chromsäuregemisch entsteht aber p-Nitrobenzoësäure (O. Fischer, *B.* 14, 2525). Wird von Reduktionsmitteln (schon von einer warmen Natriumdisulfitlösung) leicht verändert. Liefert mit $NaHSO_3$ ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Additionsprodukt, das sich leicht in Wasser löst (Fischer). Beim Kochen mit koncentrirter wässeriger Cyankaliumlösung entsteht p-Nitrobenzoësäure (Homolka, *B.* 17, 1903). Aus p-Nitrobenzaldehyd, Acetessigester und NH_3 entsteht p-Nitrohydrophenyllutidindicarbonsäureester $C_6H_4(NO_2).C_5H_2N(CH_3)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. p-Nitrobenzaldehyd, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als p-nitrohippursaurer Harnstoff über.

p-Nitrobenzylidenrhodaninsäure $C_{10}H_6N_2S_2O_3$ s. S. 12.

p-Dinitrobenzylidenrosanilin $C_{34}H_{27}N_5O_5 = (C_6H_4.NO_2.CH:N.C_6H_4)_2.\overset{\ulcorner\text{—O—}\urcorner}{C.C_6H_3(CH_3):NH_2}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 2 g Rosanilin mit 0,5 g Eisessig, 40 ccm Alkohol und 3,5 g p-Nitrobenzaldehyd (Weil, *B.* 28, 208). — Eigelbe Kryställchen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 235—240°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, sehr schwer in Alkohol. Zersetzt sich, mit verd. Mineralsäuren, schon in der Kälte.

p-Trinitrobenzylidenhydrocyanrosanilin $C_{42}H_{29}N_7O_6$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 3 g Hydrocyanrosanilin, gelöst in Alkohol, mit 5 g p-Nitrobenzaldehyd (Weil, *B.* 28, 209). — Gelbes Krystallpulver (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzpunkt: 144—145°.

Chlornitrobenzaldehyd $C_7H_4ClNO_3 = C_6H_3Cl(NO_2).COH$. a. ***2-Chlor-4-Nitrobenzaldehyd.*** *B.* Bei 48stündigem Kochen von 25 g o-Chlor-p-Nitrobenzylbromid mit einer Lösung von (90 g) $Pb(NO_3)_2$ in ($1^1/_2$ l) Wasser (Tiemann, *B.* 24, 707; Rieche, *B.* 22, 2361). — Dünne Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 79°. Beim Kochen mit Natriummethylat entsteht o-Chloranisaldehyd.

b. ***2-Chlor-5-Nitrobenzaldehyd.*** *D.* Man versetzt eine 10° kalte Lösung von 70 g o-Chlorbenzaldehyd in 160 ccm Vitriolöl tropfenweise mit einem Gemisch aus 44 g rauchender HNO_3 und 80 ccm Vitriolöl (H. Erdmann, *A.* 272, 153). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in CS_2.

c. ***5-Chlor-2-Nitrobenzaldehyd.*** *B.* Beim Eintröpfeln von 15 g m-Chlorbenzaldehyd in ein unter 0° gehaltenes Gemisch aus 11 g KNO_3 und 200 g Vitriolöl (Eichengrün, Einhorn, *A.* 262, 137). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 77,5°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in heifsem Wasser u. s. w.

3,6-Dichlor-2-Nitrobenzaldehyd $C_7H_3Cl_2NO_3 = C_6H_2Cl_2(NO_2).CHO$. *B.* Bei langsamem Eintragen von 1 Thl. 2,5-Dichlorbenzaldehyd in 15 Thle. abgekühlte Salpeterschwefelsäure (Gnehm, *B.* 17, 753). — Perlmutterglänzende Blättchen oder Nädelchen. Schmelzp.: 136—138°. Wird von Zinn + und Eisessig zu Dichloranthranil $C_7H_3Cl_2NO$ reducirt. Liefert mit Aceton und Natronlauge Tetrachlorindigo.

Bromnitrobenzaldehyd $C_7H_4BrNO_3 = C_6H_3Br(NO_2).CHO$. a. ***4-Brom-3-Nitrobenzaldehyd.*** *B.* Aus (25 g) p-Brombenzaldehyd mit (100 ccm) Vitriolöl und (4 g) Salpeter (Schöpff, *B.* 24, 3775). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°.

b. ***5-Brom-2-Nitrobenzaldehyd.*** *B.* Beim Eintröpfeln unterhalb 0° unter Umrühren von 50 g m-Brombenzaldehyd in ein Gemisch aus 78 g KNO_3 und 600 g Vitriolöl (Einhorn, Gernsheim, *A.* 284, 144). Man lässt einige Stunden stehen und giefst dann auf Eis. — Lange, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 74°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol u. s. w. Flüchtig mit Wasserdampf. Mit Aceton (+ Natronlauge) entsteht sofort Dibromindigo.

Cyanbenzaldehyd $C_8H_5NO = CN.C_6H_4.CHO$. a. m-Aldehyd. *B.* Bei 16 bis 17stündigem Kochen von (8 g) m-Cyanbenzylchlorid mit einer Lösung von (16 g) Kupfernitrat, oder besser $AgNO_3$ in (160 ccm) Wasser (Reinglass, *B.* 24, 2421). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 79—81°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

b. p-Aldehyd. *B.* Beim Kochen von p-Cyanbenzylchlorid mit Silbernitratlösung (Reinglass, *B.* 24, 2422). Lange Nadeln. Schmelzp.: 96—98°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Aminobenzaldehyd $C_7H_7NO = NH_2.C_6H_4.CHO$. a. ***Aminobenzaldehyd.*** *B.* Bei der Oxydation von o-Aminobenzaldoxim mit Eisenchloridlösung (Gabriel, *B.* 15, 2004). Man erwärmt je 3 g o-Nitrobenzaldehyd mit 50 g Eisenvitriol und NH_3 kurze Zeit auf 90—100°

und destillirt das Produkt mit Wasser, bis die übergehenden Tropfen nicht mehr gelb gefärbt sind. Aus dem Destillat wird durch NaCl der meiste Aminoaldehyd gefällt. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (FRIEDLÄNDER, *B.* 15, 2572; 17, 456). Man stellt aus rohem o-Nitrobenzaldehyd reines Anthranil (s. Bd. II, S. 1246) dar und behandelt dieses mit Eisenvitriol und NH_3 (FRIEDLÄNDER). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 39—40°. Nicht unzersetzt destillirbar; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Aeufserst löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich schwer in Wasser, fast unlöslich in Ligroïn. Erhitzt man längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein bei 240° schmelzendes Kondensationsprodukt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird Carbostyril gebildet. Verwandelt sich, beim Aufbewahren über H_2SO_4, schneller bei raschem Erhitzen, in eine gelbe, glasartige Masse, die in Alkohol und Aether löslich ist, bei 100° nicht schmilzt und sich mit Wasserdämpfen nicht verflüchtigt. Von Mineralsäuren wird o-Aminobenzaldehyd in den Körper $C_{14}H_{12}N_2O_2$ umgewandelt. Versetzt man eine verdünnte, wässerige Lösung von o Aminobenzaldehyd mit etwas Acetaldehyd und einem Tropfen Natronlauge, erwärmt kurze Zeit auf 40—50° und verjagt, nach dem Ansäuern mit verdünnter H_2SO_4, den überschüssigen Aldehyd, so wird durch überschüssige Natronlauge Chinolin gefällt. $C_7H_7NO + C_2H_4O = C_9H_7N + 2H_2O$. Ganz analoge Kondensationen erfolgen mit anderen Aldehyden (als Acetaldehyd), mit Ketonen $CH_3.CO.R$ und Acetessigester. Liefert, beim Erhitzen mit Malonsäure, β-Carbostyrilcarbonsäure $OH.C_9H_5N.CO_2H$. Beim Erwärmen der Säurederivate mit NH_3 entstehen Basen $NH(C_2H_3O).C_6H_4.CHO + NH_3 = C_9H_8N_2 + 2H_2O$. Diese Basen werden durch CrO_3 (+ Eisessig) in Oxybasen umgewandelt (z. B. $C_9H_8N_2O$). — o-Aminobenzaldehyd bildet mit $HgCl_2$ ein in Nadeln krystallisirendes Additionsprodukt. — Die Verbindung mit $NaHSO_3$ krystallisirt in leicht löslichen Blättchen. — $(C_7H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, gelbe Prismen (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* 17, 457). Unzersetzt löslich in verdünnter HCl. Wird von Wasser zersetzt.

Acetylderivat. *D.* Durch sehr kurzes Erhitzen von o-Aminobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* 17, 456; vgl. *B.* 15, 2574). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 70—71°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° entsteht β-Methylphenmiazin $C_9H_8N_2$.

o-Aminobenzylidenrhodaninsäure s. S. 12.

Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.COH$. *B.* Beim Versetzen einer koncentrirten, wässerigen Lösung von o-Aminobenzaldehyd mit verdünnter HCl. Das salzsaure Salz scheidet sich aus beim Verdunsten einer Lösung von Aminobenzaldehyd in Salzsäure (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, *B.* 17, 457). — Gelbe Flocken, die, bei vorsichtiger Behandlung mit Chloroform und Alkohol, in kleinen, fast farblosen Tafeln krystallisiren. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 188—189°; bei langsamem Erhitzen wird schon vorher ein amorphes Harz gebildet. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird durch koncentrirte HCl in Aminobenzaldehyd zurück verwandelt. Schwache Base: löst sich in Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt. — $C_{14}H_{12}N_2O.HCl$. Dicke, ziegelrothe Prismen. Wird durch Wasser völlig zersetzt. — $(C_{14}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe, kugelige Aggregate (aus heifser, verdünnter Salzsäure).

Base $C_8H_6N_2O$. Siehe Basen $C_8H_8N_2$.

o-Benzaldehydmethylharnstoff $C_9H_{10}N_2O_2 = COH.C_6H_4.NH.CO.NH.CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei 2stündigem Erhitzen auf 100° des Silbersalzes der Säure $C_8H_6N_2SO_3$ (s. Benzylenpseudothioharnstoff) mit CH_3J (+ Holzgeist) (GABRIEL, POSNER, *B.* 28, 1057). — Prismen und Säulen (aus kochendem Wasser). Schmilzt, bei 170°, unter Zersetzung.

Aethoxalyl-o-Aminobenzaldehyd $C_{11}H_{11}NO_4 = C_6H_4(NH.CO.CO_2.C_2H_5).CHO$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von (1 Mol.) Aethoxalsäurechlorid $C_2H_5O.C_2O_2.Cl$ in (2 Mol.) o-Aminobenzaldehyd, gelöst in Benzol (BISCHLER, LANG, *B.* 28, 291). — Seideglänzende, lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 196°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzoyl-o-Aminobenzaldehyd $C_{14}H_{11}NO_2 = C_6H_4(NH.C_7H_5O).CHO$. *B.* Aus (2 Mol.) o-Aminobenzaldehyd, gelöst in Benzol, und (1 Mol.) Benzoylchlorid (BISCHLER, LANG, *B.* 28, 287). — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73—74°. Schwer löslich in heifsem Ligroïn, reichlich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. ***m-Aminobenzaldehyd.*** *B.* Beim Behandeln von m-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig (TIEMANN, LUDWIG, *B.* 15, 2044). — Gelb, amorph. Leicht löslich in Aether und Säuren. — $(C_7H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich.

Verbindung $C_{23}H_{17}N_3O$. *B.* Beim Eingiefsen einer Lösung von 2,5 g m-Nitrobenzaldehyd in 50 g heifsem Alkohol, in eine heifse, mit NH_3 übersättigte Lösung von

30 g Eisenvitriol in 120 g Wasser (GABRIEL, *B.* 16, 1999). Man filtrirt siedend heiss, krystallisirt die beim Abkühlen des Filtrates ausscheidende Verbindung aus Eisessig um, löst sie dann in HCl, fällt mit Natron aus und krystallisirt nochmals aus Eisessig um. Beim Kochen einer Lösung von m-Aminobenzaldoxim mit salzsaurer Eisenchloridlösung. Man übersättigt mit Natron, schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um (GABRIEL). — Gelblichweisse, verfilzte Nadeln (aus Eisessig). Löslich in HCl. Versetzt man die Lösung in verdünnter HCl mit $PtCl_4$, so fällt das Platinsalz des m-Aminobenzaldehydes aus.

c. ***p*-Aminobenzaldehyd.** *B.* Aus der Lösung von p-Aminobenzaldoxim in Säuren scheiden sich bald dunkelrothe Nadeln oder eine blutrothe Gallerte ab. Man löst die Nadeln in heissem Wasser, setzt Natronlauge hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2002). — Zackige, flache Blättchen. Schmelzp.: 69,5—71,5°. Wandelt sich bald in eine isomere Modifikation um, löst sich dann nicht mehr in Wasser und schmilzt nicht bei 100°. Beide Modifikationen liefern, beim Kochen mit HCl, dasselbe in rothen Krystallen anschliessende Hydrochlorid, das durch Wasser theilweise zerlegt wird.

Dimethylaminobenzaldehyd $C_9H_{11}NO = N(CH_3)_2.C_6H_4.CHO$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethylaminophenyltrichloräthylalkohol mit (4 Mol.) alkoholischem Kali (BÖSSNECK, *B.* 19, 1520; 16, 366). $N(CH_3)_2.C_6H_4.CH(CCl_3).OH = CHCl_3 + C_9H_{11}NO$. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von Tetramethylaminobenzhydrol mit Eisessig (WEIL, *B.* 27, 3317). — Blättchen. Schmelzp.: 73°. Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Dimethylaminobenzaldehyd und Dimethylanilin entsteht Hexamethylleukanilin. Giebt, in nicht zu saurer Lösung, mit Benzidin in sehr verd. Lösungen nach einiger Zeit einen ziegelrothen Niederschlag (charakteristisch) (WEIL, *B.* 27, 3317).

Diäthylaminobenzaldehyd $C_{11}H_{15}NO = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.CHO$. *B.* Beim Behandeln von Diäthylaminophenyltrichloräthylalkohol $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.CH(CCl_3).OH$ mit alkoholischem Kali (BÖSSNECK, *B.* 19, 396). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 41°.

Acetylaminobenzaldehyd $C_9H_9NO_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CHO$. *B.* Beim Behandeln des wasserlöslichen p-Aminobenzaldehydes mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2003). — Lange, glänzende Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 154,5—155°.

3,6-Dichlor-2-Aminobenzaldehyd $C_7H_5Cl_2NO = NH_2.C_6H_2Cl_2.CHO$. *B.* Beim Uebersättigen eines Gemisches aus 10 g Dichlornitrobenzaldehyd, 100 g Eisenvitriol und 1 l Wasser mit Ammoniak (GNEHM, *B.* 17, 754). Man destillirt den gebildeten Dichloraminobenzaldehyd mit Wasserdämpfen über und krystallisirt ihn aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn um. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 77—78°. Wenig löslich in Wasser. Löst sich leicht in $NaHSO_3$ und wird daraus durch Säuren oder Alkalien gefällt. Reducirt sehr langsam ammoniakalische Silberlösung. Liefert, mit Aceton und Natronlauge, Dichlorchinaldin.

p-Cyanbenzaldehyd $C_8H_5NO = CN.C_6H_4.CHO$. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd (HANTZSCH, *Ph. Ch.* 13, 522). — Schmelzp.: 92°.

Trithiobenzaldehyd $(C_7H_6S = C_6H_5.CHS)_3$. Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von Benzaldehyd in alkoholischer Salzsäure entstehen β- und γ-Trithiobenzaldehyd (BAUMANN, FROMM, *B.* 22, 2604). Man trennt die beiden Körper durch fraktionnirte Krystallisation aus Benzol. Bei Abwesenheit von Säure entsteht nur α-Thiobenzaldehyd (B., FR.).

a. **α-Modifikation** $(C_7H_6S)_{10}$ (?). *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl (LAURENT, *A.* 38, 320; vgl. ROCHLEDER, *A.* 37, 348; BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1439). Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung von Hydrobenzamid (CAHOURS, *J.* 1847/48, 590). — *D.* Man löst 50 g reinen Benzaldehyd in 300—400 ccm absolutem Alkohol und leitet Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, mit Sodalösung gewaschen, dann in Benzol (oder $CHCl_3$) gelöst und mit Alkohol (oder Aether) gefällt (KLINGER, *B.* 9, 1895). — Weisses Pulver. Erweicht bei 83—85°. Zerfällt, bei 150°, in Stilben und Schwefel; bei 200° entsteht daneben Tetraphenylthiophen. Zerfällt, beim Erhitzen mit viel Kupfer, glatt in CuS und Stilben. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform. Setzt sich, beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat, um in Dithiobenzoësäure und Dibenzyldisulfid (KLINGER, *B.* 15, 863). $3C_7H_6S + KHS = C_{14}H_{14}S_2 + C_7H_5S_2.K$. Wird von Salpetersäure zu Schwefelsäure, Bittermandelöl und Benzoësäure oxydirt. Geht durch Behandeln mit Säurechloriden, durch wenig Jod oder durch Aethyljodid über in die β-Modifikation. — Verhalten: BÖTTINGER, *B.* 12, 1056.

b. *β*-Trithiobenzaldehyd. *D.* Man fügt zu einer warmen, koncentrirten Benzollösung von (36 g) *α*-Trithiobenzaldehyd ($^1/_2$—1 g) in Benzol gelösten Jods. Es scheiden sich (nach 10—15 Minuten) Krystalle der Verbindung $3C_7H_6S + C_6H_6$ ab, die bei 135—140° das Benzol verlieren (Klinger, *B.* 10, 1877). Beim Versetzen einer Lösung von *α*-Trithiobenzaldehyd in Benzol mit Jod (Baumann, Fromm, *B.* 22, 2605). — Nadeln. Schmilzt bei 225—226° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Benzol oder $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen mit viel Kupferpulver, in CuS und Stilben. Krystallisirt, aus Thiophen, mit 1 Mol. Thiophen (Wörner, *B.* 29, 146).

c. *γ*-Modifikation. Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 166—167° (Baumann, Fromm, *B.* 22, 2605). In $CHCl_3$ und Benzol viel leichter löslich als *β*-Thiobenzaldehyd, schwer löslich in Aether und Alkohol. Geht, beim Versetzen seiner Lösung in Benzol mit Jod, in *β*-Thiobenzaldehyd über.

Verbindung $2C_7H_6S.H_2S$. *B.* Entsteht, neben Dithiobenzoësäure und Benzyldisulfid, bei der Einwirkung von (2 Mol.) alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf (1 Mol.) Benzylidenchlorid (Klinger, *B.* 15, 864). — Dickflüssig, roth. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von verdünnter HNO_3 zu Benzaldehyd und H_2SO_4 oxydirt.

Dibenzalsulfon $C_{14}H_{10}O_4S + 1^1/_2H_2O = (CHO.C_6H_4)_2SO_2 + 1^1/_2H_2O$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 175° von 1 Thl. Bis-1^1-Dibromtolylsulfon $(CH_2Br.C_6H_4)_2SO_2$ mit 15 Thln. Wasser und etwas Kreide (Genvresse, *Bl.* [3] 11, 505). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 179°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzylalkoholsulfon $(OH.CH_2.C_6H_4)_2SO_2$ und Benzoësulfon $(CO_2H.C_6H_4)_2SO_2$. — $C_{14}H_{10}SO_2 + 2NaHSO_3 + 1^1/_2H_2O$.

p-Chlorthiobenzaldehyd $C_7H_5ClS = C_6H_4Cl.CHS$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine Lösung von p-Chlorbenzaldehyd in absolutem Alkohol (Beilstein, Kuhlberg, *A.* 147, 353). — Blass rosenrothes Pulver. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol.

Trithiobrombenzaldehyd $C_{21}H_{15}Br_3S_3$. a. ***Trithio-o-Brombenzaldehyd*** $(C_6H_4Br.CHS)_3$. 1. *α*-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem *β*-Derivat bei mehrstündigem Einleiten von H_2S und HCl-Gas in die gekühlte Lösung von o-Brombenzaldehyd in Alkohol (Wörner, *B.* 29, 153). Man kocht das ausgeschiedene Produkt mit Alkohol (+ 5—10% $CHCl_3$) aus, wobei nur das *α*-Derivat gelöst wird. — Krystallpulver (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 75°. Sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, wenig in Alkohol. Wird, durch wenig Jod, in das *β*-Derivat übergeführt.

2. *β*-Derivat. *B.* Siehe das *α*-Derivat (Wörner). Aus dem *α*-Derivat, gelöst in wenig Benzol, und etwas Jod (W.). — Krystallisirt (aus Benzol) mit 1 Mol. C_6H_6 in Nadeln. Schmelzp.: 155°. Ziemlich leicht löslich in Aceton und Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

b. ***Trithio-p-Brombenzaldehyd.*** 1. *α*-Derivat. *B.* Wie bei dem o-Bromderivat (Wörner, *B.* 29, 155). — Kleine Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 174°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

2. *β*-Derivat. *B.* Siehe das *α*-Derivat (Wörner). Aus dem *α*-Derivat, mit wenig Jod (W.). — Krystallisirt (aus Benzol) mit 1 Mol. C_6H_6 in glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt: 203°. Schwer löslch in kaltem $CHCl_3$, Aceton und Benzol, unlöslich in Alkohol.

m-Nitrothiobenzaldehyd $C_7H_5NO_2S = C_6H_4(NO_2).CHS$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung von m-Nitrobenzaldehyd (Bertagnini, *A.* 79, 269). — Graues Pulver. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zerfällt mit Ammoniak sofort in Schwefelammonium und Trinitrohydrobenzamid.

Nitrobenzylidendimethylsulfon $C_9H_{11}NS_2O_6 = C_6H_4(NO_2).CH(SO_2.CH_3)_2$.

a. m-Derivat. *B.* Bei der Oxydation von m-Nitrobenzylidendithioglykolsäure durch $KMnO_4$ (Bongartz, *B.* 21, 487). — Feine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 178—179°.

b. p-Derivat. Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 247—248° (Bongartz).

Nitrobenzylidendithioglykolsäure $C_{11}H_{11}NS_2O_6 = C_6H_4(NO)_2.CH(S.CH_2.CO_2H)_2$. a. o-Nitroderivat. *B.* Aus o-Nitrobenzaldehyd und Thioglykolsäure (Bongartz, *B.* 21, 479). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 122—123°.

b. m-Nitroderivat. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelpz.: 129—130° (Bongartz).

c. p-Nitroderivat. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 161—162° (Bongartz).

Brombenzaldehydsulfinsäure $SO_2H.C_6H_3Br.COH$ s. Bd. II, S. 1304.

m-Bittermandelölsulfonsäure $C_7H_6SO_4 = CHO.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus Bittermandelöl und Schwefelsäureanhydrid (ENGELHARDT, *J.* 1864, 350). Aus Bittermandelöl und (2 Mol.) rauchender Schwefelsäure bei höchstens 50° (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 150). — Sehr zerfliefsliche Krystalle. — Oxydirt sich nicht an der Luft, wird aber durch HNO_3 zu m-Sulfobenzoësäure oxydirt. Mit KCN entsteht Benzoïndisulfonsäure, welche (von HNO_3) zu Benzildisulfonsäure oxydirt wird. — $Na.C_7H_5SO_4$. Warzen (KAFKA, *B.* 24, 791). — $Mg(C_7H_5SO_4)_2$ (bei 170°). Schöne Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 170°). Warzen.

p-Brombenzaldehyd-m-Sulfonsäure $C_7H_5BrSO_4 = SO_3H.C_6H_3Br.CHO$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von (7 g) p-Brombenzaldehyd mit (50 g) rauchender Schwefelsäure (von 18%) auf 150° (SCHÖPFF, *B.* 24, 3783). — $Ba(C_7H_4BrSO_4)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Benzaliminodisulfonsäure $C_7H_9NS_2O_6 = C_6H_5.CH(SO_3H).NH.SO_3H$. *B.* Das Salz $C_7H_7NS_2O_6.Na_2 + 3H_2O$ entsteht beim Vermischen von 1 Thl. reinem Benzaldoxim mit 10 Thln. einer Natriumdisulfitlösung (von 30%) (PECHMANN, *B.* 20, 2541). — Das Salz krystallisirt in Nädelchen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, ist aber unlöslich in Alkohol. Verdünnte Säuren und Soda wirken, in der Kälte, nur langsam ein; beim Erwärmen (durch Natronlauge, schon in der Kälte) erfolgt Spaltung nach der Gleichung: $C_7H_7NS_2O_6.Na_2 + 2H_2O = C_6H_5.CHO + Na_2SO_4 + (NH_4)HSO_3$.

Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure s. S. 12.

Selenbenzaldehyd (Benzylidenselenid) $C_7H_6Se = C_6H_5.CHSe$. *B.* Aus Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und einer alkoholischen Lösung von Selenkalium (COLE, *B.* 8, 1165). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Ammoniak, sowie ein Gemenge von Blausäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung auf Selenbenzaldehyd.

Ammoniakderivate des Bittermandelöls. 1. **Hydrobenzamid** $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5.CH)_3N_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf reines Bittermandelöl (LAURENT, *A.* 21, 130), auf Benzylidenacetat $C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$ (WICKE, *A.* 102, 368) oder auf Benzylidenchlorid (ENGELHARDT, *A.* 110, 78). — *D.* Man übergiefst blausäurefreies Bittermandelöl mit wässerigem Ammoniak, wäscht die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser und Aether und krystallisirt sie aus Alkohol um. Erwärmen des Gemenges beschleunigt die Bildung der Verbindung (ROCHLEDER, *A.* 41, 89). — Grofse Krystalle werden erhalten, wenn man Bittermandelöl mit dem gleichen Volumen Aether und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak mischt und längere Zeit stehen lässt (EKMAN, *A.* 112, 175). — Rhombenoktaëder. Schmelzp.: 110°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmeckt schwach süfs. Geht, bei mehrstündigem Erhitzen auf 120—130°, in das isomere Amarin über. Bei der trockenen Destillation entsteht Lophin. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Alkohol, in Ammoniak und Bittermandelöl. Dieselbe Zerlegung findet, schon in der Kälte, durch Mineralsäuren statt. Mit Schwefelwasserstoff entsteht C_7H_6S. Beim Kochen mit wässerigem Kali geht Hydrobenzamid in Amarin über; beim Kochen mit alkoholischem Kali wird nur wenig NH_3 und Bittermandelöl entwickelt. Beim Schmelzen mit festem Aetzkali entsteht Lophin, neben etwas Benzoësäure (RAU, *B.* 14, 444; vgl. ROCHLEDER, *A.* 41, 93). Trocknes Hydrobenzamid nimmt direkt (2 Atome) Chlor auf. Es verbindet sich mit 2 Mol. wasserfreier Blausäure zu einem Diiminodinitril $C_{21}H_{18}N_2.2HCN$. Versetzt man eine ätherische Lösung von Hydrobenzamid blos mit 1 Mol. HCN, leitet HCl ein und kocht das gefällte Produkt mit Salzsäure, so entsteht ein Salz $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$. Beim Zusammenreiben mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht Benzaldoxim. Hydrobenzamid verbindet sich mit Aethyljodid. Beim Einleiten von SO_2 in eine Lösung von Hydrobenzamid in absolutem Alkohol wird das Bittermandelöldoppelsalz $C_7H_6O.(NH_4)HSO_3$ ausgefällt, während Benzylidendiäthyläther gelöst bleibt (OTTO, *A.* 112, 305). Mit Natriumamalgam (von 3%) und absolutem Alkohol entsteht zunächst eine Base $C_{21}H_{22}N_2$ (?); beim Operiren in der Hitze erfolgt Spaltung in Benzylamin und Dibenzylamin (O. FISCHER, *B.* 19, 748; *A.* 241, 329). Liefert, beim Erhitzen, mit Aminen, unter Austritt von Ammoniak, Benzylidenderivate (LACHOWICZ, *M.* 9, 695). $(C_6H_5.CH)_3N_2 + 3H_2N\overset{\|}{R} = 2NH_3 + 3C_6H_5.CH:N.R$ oder $(C_6H_5.CH)_3N_2 + 6HN:\overset{\|}{R} = 2NH_3 + 3C_6H_5.CH:(N:\overset{\|}{R})_2$.

Hydrobenzamid-Dijodäthylat $C_{21}H_{18}N_2.(C_2H_5.J)_2$. *B.* Erhitzt man Hydrobenzamid mit etwas mehr als (2 Mol.) Aethyljodid auf 80—100°, so scheidet sich etwas jodwasserstoffsaures Amarin aus, während zugleich das Jodür $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5.J)_2$ entsteht. Man löst das Produkt in Alkohol und fällt das Jodür durch Wasser aus (BORODIN, *A.* 110, 79). — Das freie Diäthylhydrobenzamid $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5)_2.O$ wird aus dem Jodür durch Silber-, Bleioxyd, aber auch durch Kali abgeschieden. Es ist ein weiches, zähes Harz, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Reagirt alkalisch.

Aethyljodid wirkt darauf nicht ein. — $C_{21}H_{18}N_2(C_2H_5)_2.J_2$. Zähes Harz. Unlöslich in Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol.

Hydrobenzamid und Salzsäure. Trockenes Hydrobenzamid absorbirt Salzsäuregas unter Wärmeentwickelung. Hierbei tritt Zersetzung ein, und es verflüchtigt sich langsam eine stickstofffreie, organische Substanz. Behandelt man das Produkt mit Wasser, so zerfällt es in Salmiak und Bittermandelöl. Von absolutem Alkohol wird es in Salmiak und Benzylidendiäthyläther zerlegt (EKMAN, *A.* 112, 151; vgl. LIEKE, *A.* 112, 303).

Erhitzt man das mit HCl gesättigte Hydrobenzamid auf 160—230°, so destilliren Benzonitril und Benzylchlorid über. Der Rückstand hinterlässt, beim Behandeln mit kaltem Alkohol, ein Gemenge der beiden isomeren Basen $C_{21}H_{16}N_2$. Vom Alkohol gelöst werden Amarin (?), zwei isomere Basen $C_{21}H_{20}N_2$ und eine ölige Base $C_{14}H_{12}N_2$ (EKMAN; KÜHN, *A.* 122, 308).

Basen $C_{21}H_{20}N_2 = (C_7H_6)_2.N_2.H(CH_2.C_6H_5)$ (?). *D.* Der alkoholische Auszug des erhitzten salzsauren Hydrobenzamids wird verdunstet und liefert zunächst noch einige warzige Aggregate der isomeren Lophine $C_{21}H_{16}N_2$, denen Amarin beigemengt ist. Die Mutterlauge fällt man mit Kali und entzieht dem öligen Niederschlage, durch Auskochen mit Wasser, das mitgefällte Benzamid. Die ungelösten Basen nimmt man in Alkohol auf und erhält durch Fällen mit Oxalsäure zunächst das Salz der α-Modifikation der Base $C_{21}H_{20}N_2$. Das Filtrat wird mit Kalk behandelt und der erhaltene Niederschlag aus Alkohol krystallisirt. Hierbei scheidet sich zunächst β-$C_{21}H_{20}N_2$ aus, gelöst bleibt die Base $C_{14}H_{12}N_2$ (KÜHN).

a. α-Base. Schmelzp.: 110°. — $(C_{21}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Mikroskopische, monokline Prismen, kaum löslich in Weingeist. — Oxalat $C_{21}H_{20}N_2.C_2H_2O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 200°.

b. β-Base. Nadeln. Schmelzp.: 190° (K.), 200° (E.). Ziemlich löslich in kaltem Alkohol. — $(C_{21}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Grofskörniges, gelbes Pulver.

Base $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5.C(NH).N(CH.C_6H_5)$ (?). Oelig. — $C_{14}H_{12}N_2.HCl$. Grofse, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 220°. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Hydrobenzamid und Chlor. Hydrobenzamid nimmt direkt (2 Atome) trockenes Chlorgas auf und schmilzt dabei zu einer gelben Flüssigkeit. Durch Wasser wird die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2.Cl_2$ zersetzt in Salmiak, HCl, Benzonitril und Bittermandelöl (MÜLLER, *A.* 111, 144). Erhitzt man die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$ auf 180—200°, so entweicht HCl und es destillirt Chlorhydrobenzamid $C_{21}H_{17}ClN_2$ über. Zurück bleibt ein Rückstand (R., s. unten), der aus mehreren Körpern besteht.

Chlorhydrobenzamid $C_{21}H_{17}ClN_2$ (?) ist flüssig, siedet konstant bei 186°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Von Wasser wird es langsam verändert unter Bildung von HCl. — Offenbar ist dieser Körper nichts als ein Gemenge von Benzonitril und Benzylchlorid. Nach M. riecht der Körper nach Benzonitril, und sein Dampf reizt die Augen heftig (Eigenschaft des Benzylchlorids). $C_{21}H_{17}ClN_2 = 2C_6H_5.CN + C_6H_5.CH_2Cl$. Von Salpeterschwefelsäure wird Chlorhydrobenzamid in Nitrobenzonitril übergeführt.

Behandelt man die Verbindung $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$ mit wasserfreiem Aether, so wird Salmiak abgeschieden, und in den Aether gehen Benzonitril und ein isomeres, flüssiges, bei 183° siedendes Chlorhydrobenzamid (?) über. Letzteres soll sich von dem obigen Chlorhydrobenzamid dadurch unterscheiden, dass es durch Wasser, nach kurzer Zeit, in Benzonitril und Bittermandelöl zerfällt.

Rückstand *R.* (s. oben). Derselbe giebt an siedendes Wasser das salzsaure Salz einer Base $C_{28}H_{23}ClN_2$ ab. Durch Aether wird dann ein Körper $C_{28}H_{21}N_3$ ausgezogen; zurück bleibt das in Alkohol lösliche Salz $C_{23}H_{23}N_3.HCl$.

Base $C_{23}H_{23}N_3$. Kleine Nadeln (aus Weingeist). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{23}H_{23}N_3.HCl + 2H_2O$. Krystalle. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol. — $(C_{23}H_{23}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Base $C_{28}H_{23}ClN_2$. Das salzsaure Salz $C_{28}H_{23}ClN_2.HCl + H_2O$ bildet körnige Krystalle. Ammoniak fällt daraus die freie Base, welche (aus Alkohol) in Nadeln krystallisirt und der Formel $C_{28}H_{24}N_2$ entspricht. — $(C_{28}H_{23}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Verbindung $C_{28}H_{21}N_3$. Feine Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. Sublimirt unzersetzt bei 300°.

m-Trinitrohydrobenzamid $C_{21}H_{15}N_5O_6 = N_2(C_7H_5.NO_2)_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von m-Nitrobenzaldehyd mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak in der Kälte (BERTAGNINI, *A.* 79, 272). — Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kochendem Alkohol. Scheidet sich aus letzterem in feinen Flocken ab, die aus sehr dünnen Nadeln zusammengesetzt sind. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Alkohol, in Nitrobenzaldehyd

und Ammoniak; diese Zersetzung erfolgt augenblicklich, sobald dem Alkohol eine Spur Säure zugesetzt wird.

2. **Amarin** $C_{21}H_{18}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.NH \\ C_6H_5.\dot{C}:N \end{matrix} \!\!> CH.C_6H_5$ oder $\begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.\ddot{C}.NH \end{matrix} \!\!> CH.C_6H_5$ (E. Fischer, *A.* 211, 217). *B.* Aus Hydrobenzamid: durch Erhitzen auf 120—130° (Bertagnini, *A.* 88, 127) oder durch mehrstündiges Kochen mit Kalilauge (Fownes, *A.* 54, 364). Entsteht, neben Lophin, beim Erhitzen von Bittermandelölammoniumdisulfit mit Kalkhydrat (Gössmann, *A.* 93, 329). Wurde von Laurent *Berz. Jahresb.* 25, 538) durch direktes Behandeln von Bittermandelöl mit Alkohol und Ammoniak erhalten. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzoïn und Bittermandelöl mit NH_3 (Radziszewski, *B.* 15, 1495). $C_{14}H_{12}O_2 + C_7H_6O + 2NH_3 = C_{21}H_{18}N_2 + 3H_2O$. — *D.* Man erhitzt Hydrobenzamid 3—4 Stunden lang auf 130°, löst das Produkt in heifsem Alkohol und neutralisirt heifs mit Salzsäure. Das ausgeschiedene salzsaure Amarin presst man ab, löst es in heifsem Alkohol und fällt mit NH_3. Das freie Amarin wird wiederholt mit heifsem Wasser ausgezogen, dann in verdünnter Essigsäure gelöst, mit NH_3 ausgefällt und endlich aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt (Bahrmann, *J. pr.* [2] 27, 296). — Säulen (aus Weingeist). Schmelzp.: 100°. Wandelt sich, bei längerem Sieden mit Wasser, in eine bei 126° schmelzende Modifikation um (Claus, *B.* 18, 1678). Dieselbe verändert, durch Erwärmen auf 110°, ihren Schmelzpunkt nicht. Wird sie aber aus Aether umkrystallisirt, so schmilzt sie wieder bei 100°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Anfangs fast geschmacklos, dann schwach bitter schmeckend. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäure oder Salpetersäure, erst Lophin und dann Benzoësäure. Beim Erhitzen mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,13) auf 200° entstehen Benzoësäure, p-Nitrobenzoësäure und zwei indifferente, krystallisirte gelbe Körper, von denen der eine $C_{28}H_{27}N_3O_8$ (?) bei 142° schmilzt und beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge: Benzoësäure, p-Nitrobenzoësäure und Azobenzoësäure liefert (Claus, *B.* 15, 2331). Bei der Einwirkung von Natrium auf eine alkoholische Lösung von Amarin entsteht Dibenzylidenstilbendiamin $C_{14}H_2(NH.C_7H_6)_2$. Verbindet sich direkt mit Säurechloriden. Die Salze sind meist schwer löslich; sie schmecken intensiv bitter. — $C_{21}H_{17}N_2.Ag$. Wird als Krystallpulver erhalten beim Eingiefsen einer alkoholischen Amarinlösung in eine Lösung von Silberoxyd in Ammoniak (Claus, Elbs, *B.* 16, 1272; Claus, Kohlstock, *B.* 18, 1849). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmelzpunkt: 218°. Zerfällt, beim Erhitzen, fast glatt in Silber und Lophin. Spurenweise löslich in $CHCl_3$ und in Ammoniak. Verbindet sich direkt mit Alkylbromiden. — $(C_{21}H_{18}N_2)_2.AgNO_3 + H_2O$. Glänzende Prismen, erhalten bei 3—4wöchentlichem Stehen einer alkoholisch-wässerigen Lösung von Amarin und $AgNO_3$ (Claus, Kohlstock). Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und $CHCl_3$. — $C_{21}H_{18}N_2.HCl$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser. — $(C_{21}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (Gössmann). — $C_{21}H_{18}N_2.HJ$. Entsteht beim Erhitzen von Hydrobenzamid oder Amarin mit Aethyljodid auf 80—100° (Borodin, *A.* 110, 79). — Lange Nadeln. — $C_{21}H_{18}N_2.NHO_3$ (Fownes). *D.* Man erwärmt 1 Thl. Amarin mit 8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) auf 65—68° bis zum Schmelzen, lässt dann erkalten und giefst in Eiswasser (Claus, Witt, *B.* 18, 1671). — Grofse, glasglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser. — $(C_{21}H_{18}N_2)_2.H_2SO_4 + 3^1/_2H_2O$ (Groth, *A.* 152, 122). — $(C_{21}H_{18}N_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag, fast unlöslich in Wasser (Fischer, Troschke, *B.* 13, 708).

Nitrosoamarin $C_{21}H_{17}(NO)N_2$. *D.* Man versetzt eine heifse, alkoholische, mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung eines Amarinsalzes mit einer koncentrirten, heifsen, wässerigen Lösung eines Alkalinitrites, lässt einige Zeit stehen, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um (Borodin, *B.* 8, 934). — Schiefe, rhombische Tafeln. Zersetzt sich bei 149—150° unter Bildung von Lophin. Unlöslich in Wasser. Löslich in 30 Thln. Alkohol (von 95%) bei Siedehitze und in 280 Thln. bei 20°; löslich in 140 Thln. Aether bei 20°. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali treten NH_3 und Lophin auf. Beim Erwärmen mit Alkohol und etwas Säure (HCl, H_2SO_4, HNO_3) tritt lebhafte Reaktion ein: es entweichen Stickstoff, Aethylnitrit, und man erhält Amarin.

Nitroamarin $C_{21}H_{17}N_3O_2 = C_{21}H_{17}(NO_2)N_2$. *B.* Man erhält das Nitrat $C_{21}H_{17}N_3O_2.HNO_3$ beim Uebergiefsen von Amarin mit gut gekühlter, rauchender Salpetersäure (Witt, *B.* 18, 1677). — Das Nitrat krystallisirt (aus Eisessig) in Nädelchen, die sich bei 134° zersetzen, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dinitroamarin $C_{21}H_{16}N_4O_4 = C_{21}H_{16}(NO_2)_2N_2$. *B.* Siehe das Nitrat (Claus, Witt, *B.* 18, 1672). — Pulver. Sehr unbeständig; oxydirt sich rasch an der Luft. Liefert, bei der Oxydation (durch CrO_3 oder durch HNO_3), Benzoësäure und p-Nitrobenzoësäure.

Zersetzt sich bei 120°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. — $C_{21}H_{16}N_4O_4.HCl$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 214°. — $(C_{21}H_{16}N_4O_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Röthlichgelber Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich gegen 220°, ohne zu schmelzen. — $C_{21}H_{16}N_4O_4.HNO_3$. *D.* Man erwärmt 1 Thl. Amarinnitrat mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure rasch auf 55—60°, unterhält diese Temperatur 15—20 Minuten lang und fällt dann mit Eiswasser. Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. — Kleine Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 170°.

Trinitroamarin $C_{21}H_{15}N_5O_6$. *B.* Trinitrohydrobenzamid geht, beim Erhitzen auf 125—150° oder durch Kochen mit verdünnter Kalilauge, in das isomere Trinitroamarin über (Bertagnini). — Kleine Warzen (aus Alkohol). Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in kochendem, starkem Alkohol, ziemlich leicht in Aether. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch. Die Salze sind wenig löslich; sie schmecken stark bitter. — $C_{21}H_{15}N_5O_6.HCl$. Nadeln. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Diaminoamarin $C_{21}H_{20}N_4 = C_{21}H_{16}N_2(NH_2)_2$. *B.* Aus Dinitroamarin mit Zinn und Salzsäure (Claus, Witt, *B.* 18, 1675). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{21}H_{20}N_4.3HCl$. Nadeln. Löslich in Salzsäure und in siedendem Alkohol, unlöslich in Eisessig. — $(C_{21}H_{20}N_4.3HCl)_2.3PtCl_4$. Amorphe, gelbe Masse. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure.

Methylamarin $C_{22}H_{20}N_2 = C_{21}H_{17}(CH_3)N_2$. *B.* Das Hydrojodid $C_{21}H_{17}(CH_3).N_2.HJ$ entsteht bei mehrtägigem Stehen von Amarin mit Methyljodid und Aether (Claus, Elbs, *B.* 13, 1418). Es bildet kleine Krystalle, die sich sehr schwer in heifsem Wasser, aber ziemlich leicht in heifsem Alkohol lösen. Ammoniak ist ohne Einwirkung auf das Hydrojodid, aber alkoholisches Kali scheidet leicht das freie Methylamarin ab. Dieses krystallisirt aus Aether; schmilzt bei 184° (Claus, Scherbel, *B.* 18, 3079) und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $(Ag.C_{21}H_{17}N_2).CH_3J$. *B.* Aus Amarinsilber, CH_3J und Aether oder Benzol, in der Kälte (Claus, Scherbel, *B.* 18, 3077). — Pulver. Schmelzp.: 173°. Unlöslich in Aether, ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$.

Dimethylamarin $C_{23}H_{22}N_2 = C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2$. *B.* Das Jodid $C_{21}H_{17}(CH_3)_2N_2.J$ entsteht beim Erhitzen von Amarin mit Methyljodid (Claus, Elbs, *B.* 13, 1420). Entsteht auch aus Methylamarin und CH_3J (Claus, Scherbel, *B.* 18, 3079). — Das Jodid krystallisirt (aus Alkohol) in Pyramiden. Schmelzp.: 246°. Sehr schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether. Bleibt beim Kochen mit Ammoniak unverändert. Liefert mit alkoholischem Kali leicht das freie Dimethylamarin, das aus Alkohol in grofsen, monoklinen Prismen krystallisirt und bei 146° schmilzt. Seine Salze sind meist wenig löslich in Wasser. Es verbindet sich mit HJ zu einem isomeren Hydrojodid $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2.HJ$, das zwar dieselbe Löslichkeit zeigt, wie das obige Jodid, aber durch NH_3, schon in der Kälte, zerlegt wird unter Abscheidung freien Dimethylamarins. Beim Kochen von Dimethylamarin mit Benzylchlorid entstehen Hydrodimethylamarinmethylchlorid und Hydromethylbenzylamarin. — $[C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2.HCl]_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

Aethylamarin. Die Verbindung $(Ag.C_{21}H_{17}N_2).C_2H_5J$ entsteht aus Amarinsilber, C_2H_5J und Benzol bei 50—60° (Claus, Scherbel, *B.* 18, 3079). Sie bildet ein Pulver, das bei 115° schmilzt. Beim Verdunsten der Benzollösung von dieser Verbindung hinterbleibt Aethylamarin $C_{21}H_{17}N_2.C_2H_5$, das (aus Aether) in silberglänzenden Blättchen krystallisirt. Schmelzp.: 163°. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit Aethyljodid die Verbindung $C_{21}H_{17}N_2(C_2H_5)_2J$, die, aus Alkohol, in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 267° schmilzt.

Diäthylamarin $C_{25}H_{26}N_2 = C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2$. *B.* Beim Erhitzen von Amarin mit etwas mehr als 1 Mol. Aethyljodid auf 80—100° (Borodin, *A.* 110, 82). Das Produkt wird in heifsem 60 procentigem Alkohol gelöst. Die Lösung liefert, beim freiwilligen Verdunsten, zunächst Krystalle von jodwasserstoffsaurem Amarin, dann von Diäthylamarinsalz. — Schiefrhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 110—115°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Aethyljodid verbindet sich mit Diäthylamarin bei 80—100° und liefert ein harziges Jodid, aus dem eine krystallisirbare Base abgeschieden werden kann. Diese schmilzt bei etwa 90° und verbindet sich abermals mit Aethyljodid. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HCl$. Dicke, schiefrhombische Prismen. Sehr leicht löslich in Alkohol, reichlich löslich in Wasser. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HJ$. Grofse Krystalle. Schmelzp.: 200—210°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Propylamarin. Die Verbindung $(Ag.C_{21}H_{17}N_2).C_3H_7Br$ entsteht, aus Amarinsilber, Propylbromid und Alkohol bei 100° (Claus, Scherbel, *B.* 18, 3079). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und $CHCl_3$.

Benzylamarin $C_{28}H_{24}N_2 = C_{21}H_{17}N_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid $C_{21}H_{17}(C_7H_7)N_2.HCl$ entsteht beim Stehen von Amarin mit Benzylchlorid und Aether, in der Kälte (CLAUS, ELBS, *B.* 13, 1418). — Pulver. Das freie Benzylamarin erhält man durch Erhitzen von Amarinsilber mit Benzylchlorid auf 100° (CLAUS, ELBS, *B.* 16, 1273). Man stellt ein Salz des Benzylamarins dar, schüttelt die Lösung desselben in Wasser mit Aether aus und fällt dann mit Alkali (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* 18, 1851). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Das Chromat liefert, beim Kochen mit Eisessig, Benzoësäure. — $(Ag.C_{21}H_{17}N_2).C_7H_7Cl$. *B.* Aus Amarinsilber, Benzylchlorid und Benzol bei 100° (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3079). — Schmelzp.: 250°. — $C_{28}H_{24}N_2.HCl$. Krusten, Sehr wenig löslich in Wasser und $CHCl_3$, leicht in Alkohol (CL., K.). — $(C_{28}H_{24}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Goldgelb, krystallinisch. Wird bei 120° wasserfrei. — $(C_{28}H_{24}N_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Krystallpulver. Schmelzp.: 90°. — Oxalat $(C_{28}H_{24}N_2)_2.C_2H_2O_4$. Schmelzp.: 240°. Kaum löslich in Wasser und Aether, schwer in Alkohol.

Benzylamarinmethyljodid $C_{28}H_{24}N_2.CH_3J$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 130° (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* 18, 1855).

Benzylamarinäthyljodid $C_{28}H_{24}N_2.C_2H_5J$. *B.* Durch Kochen von Benzylamarin mit C_2H_5J und Alkohol (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* 18, 1854). — Glänzende, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und $CHCl_3$. — $C_{28}H_{24}N_2.C_2H_5Cl$. Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Unlöslich in Wasser und Aether. — $(C_{28}H_{24}N_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Hellgelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser. Schmilzt bei 152° zu einem braunen Oele.

Aethylbenzylamarin $C_{30}H_{28}N_2 = C_{21}H_{16}(C_7H_7,C_2H_5)N_2$. *B.* Beim Kochen von Benzylamarinäthyljodid mit alkoholischem Kali (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* 18, 1855). — Dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $(C_{30}H_{28}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelb. Schmelzp.: 135°. In Alkohol löslicher als das isomere Salz $(C_{28}H_{24}N_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$.

Dibenzylamarin $C_{35}H_{30}N_2 = C_{21}H_{16}N_2.(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Das Hydrochlorid $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HCl$ entsteht beim Kochen von Amarin mit Benzylchlorid und Alkohol (CLAUS, ELBS, *B.* 13, 1420). Entsteht auch beim Kochen von Benzylamarin mit Benzylchlorid und Alkohol (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* 18, 1853). — Das freie Benzylamarin krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmelzp.: 139—140°. Bleibt beim Kochen mit Benzylchlorid unverändert. Liefert, beim Kochen mit Aethyljodid, die Dibenzylamarinsalze $C_{35}H_{30}N_2.HJ$ und $C_{35}H_{30}N_2.HJ.J_2$ (CLAUS, *B.* 15, 2329). Wird von CrO_3 und Essigsäure nicht oxydirt, beim Erhitzen mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,13) auf 200° entstehen Benzoësäure, p-Nitrobenzoësäure und zwei gelbe, krystallisirte, indifferente Verbindungen, welche auch bei der Oxydation von Amarin (mit HNO_3) erhalten werden (CLAUS). — $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HCl$. Das Produkt der Einwirkung von Benzylchlorid auf Amarin krystallisirt (aus Alkohol) undeutlich. Schmelzp.: 45° (CL., K., *B.* 18, 1853). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol. Wird von NH_3 nicht angegriffen. Aus der alkoholischen Lösung fällt $PtCl_4$ das hellgelbe Salz $[C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HCl]_2.PtCl_4 + 2H_2O$, das bei 150—160°, unter Bräunung, schmilzt. — Das freie Dibenzylamarin giebt mit HCl ein Salz $C_{21}H_{16}(C_7H_7)_2N_2.HCl$, das in Nadeln krystallisirt, bei 197—199° schmilzt, durch NH_3 zersetzt wird und in Wasser viel löslicher ist als das erstere Hydrochlorid. — $C_{35}H_{30}N_2.HJ$. Tafeln (aus Alkohol oder $CHCl_3$), Schmelzp.: 195° (CLAUS, *B.* 15, 2330). Kaum löslich in Wasser. — $C_{35}H_{30}N_2.HJ.J_2$. Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Alkohol.

Acetylchloridamarin $C_{21}H_{18}N_2.C_2H_3OCl$. *D.* Man gielst (1 Mol.) Acetylchlorid in eine Lösung von Amarin in absolutem Aether (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 297). — Amorpher Niederschlag, sehr wenig löslich in Aether. Sehr unbeständig. Löst sich sehr leicht in absolutem Alkohol, wandelt sich aber dabei sehr bald in Diacetylamarin um.

Diacetylamarin $C_{25}H_{22}N_2O_2 = C_{21}H_{16}N_2(C_2H_3O)_2$. *B.* Scheidet sich bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Acetylchloridamarin in absolutem Alkohol ab (BAHRMANN). — Flockiger Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schmelp.: 268°. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. 1 Thl. löst sich in 14000 Thln. kochenden Alkohols. Wird von mäfsig koncentrirten Mineralsäuren und Alkalien nicht angegriffen.

Dicarboxäthylamarin $C_{27}H_{26}N_2O_4 = C_{21}H_{16}N_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Fällt neben salzsaurem Amarin aus beim Eintragen von (2 Mol.) Chlorameisenester in eine Lösung von (3 Mol.) Amarin in absolutem Aether (BAHRMANN). Man trennt beide Körper durch Alkohol. — Krystalle. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol und daraus, beim Erkalten, sich fast völlig wieder ausscheidend. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, eine Base $C_{27}H_{27}N_3O_3$.

Base $C_{27}H_{27}N_3O_3 = C_{21}H_{16}N_2 \langle {CO_2.C_2H_5 \atop CO.NH(C_2H_5)}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Dicarboxäthylamarin mit einer Lösung von Ammoniakgas in absolutem Alkohol auf 100° (BAHRMANN). Man erhitzt das Rohprodukt, zur Entfernung des Ammoniaks, lässt erkalten und verdunstet die filtrirte Lösung. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. $C_{27}H_{26}N_2O_4 + NH_3 = C_{27}H_{27}N_3O_3 + H_2O$. — Sehr kleine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Aeufserst leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, aber nicht mit verdünnter. Reagirt alkalisch. — $C_{27}H_{27}N_3O_3.HCl$. Stark glänzende Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser und in heifsem Alkohol. — $(C_{27}H_{27}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbige Krystalle.

Benzoylchloridamarin $C_{21}H_{18}N_2.C_7H_5OCl$. *B.* Wird als undeutlich krystallinischer Niederschlag erhalten beim Eintröpfeln von Benzoylchlorid in eine Lösung von Amarin in absolutem Aether (BAHRMANN).

Verbindung $C_{30}H_{26}N_2O_2 = C_{21}H_{16}N_2(C_7H_5O,OC_2H_5)$ (?). *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Benzoylchlorid in eine Lösung von Amarin in absolutem Alkohol (BAHRMANN). — Kleine Nadeln. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, in verdünnten Säuren und Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl und daraus durch Wasser fällbar.
Identisch mit Dibenzoylamarin (s. u.) (?).

Benzoylamarin $C_{28}H_{22}N_2O = C_{21}H_{17}N_2.C_7H_5O$. *B.* Beim Kochen von Amarinsilber mit Benzoylchlorid und Benzol (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3081). — Wasserhelle Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{28}H_{22}N_2O.HCl$. Schmelzp.: 302°. Fast unlöslich in Aether. — $(C_{28}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niedersclag. Schmelzp.: 192°. Unlöslich in Aether; wird durch kalten Alkohol leicht zersetzt. — $(C_{28}H_{22}N_2O)_2.H_2Cr_2O_7$. Rothgelber, körniger Niederschlag. Löst sich leicht in kaltem Alkohol, dabei aber Lophin abscheidend. — Acetat $C_{28}H_{22}N_2O.C_2H_4O_2$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 320°. Unlöslich in Wasser und Aether.

Jodmethylat $C_{21}H_{17}N_2(C_7H_5O).CH_3J$. Krystalle. Schmelzp.: 318° (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3084). Unzersetzt löslich in heifsem Alkohol.

Jodäthylat $C_{21}H_{17}N_2(C_7H_5O).C_2H_5J$. Schmelzp.: 354° (CL., SCH.).

Chlorbenzylat $C_{21}H_{17}N_2(C_7H_5O) + C_6H_5.CH_2Cl$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Benzoylamarin mit Benzylchlorid und Benzol, in der Kälte (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3083). — Kleine, klare Rhomboëder. Schmelzp.: 351°. Unlöslich in Aether und Benzol, ziemlich schwer löslich in $CHCl_3$. Krystallisirt unzersetzt aus Alkohol. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Benzylbenzoylamarin.

Benzylbenzoylamarin $C_{21}H_{16}N_2(C_7H_7,C_7H_5O)$. *B.* Beim Kochen von Benzoylamarinbenzylchlorid mit alkoholischem Kali (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3084). — Pulver. Unlöslich in verdünnter HCl, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Benzylamarinbenzoylchlorid $C_{21}H_{17}N_2(C_7H_7).C_7H_5OCl$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Benzylamarin mit Benzoylchlorid und Benzol, in der Kälte (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3084). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 340—350°. Unlöslich in Aether, wenig löslich in $CHCl_3$. Löst sich leicht in Alkohol, dabei in Benzoylbenzylamarin übergehend. Isomer mit dem Chlorbenzylat s. o.

Benzoylbenzylamarin $C_{21}H_{16}N_2(C_7H_5O,C_7H_7)$. *B.* Beim Kochen von Benzylamarinbenzoylchlorid mit Alkohol (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3084). — Flockiger Niederschlag. Schmelzp.: 318°. Unlöslich in verdünnten Säuren, in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.
Isomer mit der Verbindung s. o.

Benzoylamarinbenzoylchlorid $C_{21}H_{17}N_2(C_7H_5O).C_7H_5OCl$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen, in der Kälte, von Benzoylamarin mit Benzoylchlorid und Benzol (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3082). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 312°. Sehr wenig löslich in $CHCl_3$ und Ligroïn, leicht in kaltem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Alkohol, Dibenzoylamarin. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Benzoësäure und salzsaures Amarin.

Dibenzoylamarin $C_{35}H_{26}N_2O_2 = C_{21}H_{16}N_2(C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Kochen von Benzoylamarinbenzoylchlorid mit Alkohol (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3083). — Pulver. Schmilzt oberhalb 366°. Unlöslich in verdünnten Säuren, in heifsem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali oder mit viel Wasser, in Benzoësäure und Amarin.

Hydroamarin $C_{21}H_{20}N_2O$. **Hydrodimethylamarinmethylchlorid** $C_{24}H_{27}N_2ClO = C_{21}H_{18}N_2(CH_3)_2O.CH_3Cl$. *B.* Entsteht, neben Hydromethylbenzylamarin durch 12 bis 14 stündiges Kochen von Benzylchlorid mit einer Lösung von Dimethylamarin (CLAUS, *B.*

15, 2326). $2C_{21}H_{16}N_2(CH_3)_2 + C_7H_7Cl + 2H_2O = C_{21}H_{18}N_2(CH_3)_2O.CH_3Cl + C_{21}H_{18}N_2O(CH_3)(C_7H_7)$. Man verdunstet zur Trockne und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, wodurch das Salz $C_{24}H_{27}N_2ClO$ in Lösung geht, während Hydromethylbenzylamarin zurück bleibt. — Das Chlorid $C_{21}H_{18}N_2(CH_3)_2O.CH_3Cl$ krystallisirt (aus Alkohol) in feinen Nadeln. Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, fast in jedem Verhältniss löslich in Wasser und $CHCl_3$. Wird von NH_3 nicht verändert, durch Kali wird aber Hydrotrimethylamarin abgeschieden. — $(C_{24}H_{27}N_2OCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Hochgelber Niederschlag. Schmilzt bei 244°, ohne sich aufzublähen. Leicht löslich in angesäuertem Wasser und Alkohol.

Hydrotrimethylamarin $C_{24}H_{26}N_2O = C_{21}H_{17}N_2(CH_3)_3O$. *D.* Durch Versetzen von Hydrodimethylamarinmethylchlorid mit kalter Kalilauge (CLAUS). — Große, wasserhelle, diamantglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Essigsäure, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $C_{24}H_{26}N_2O.HCl$. Grofse, wasserhelle Krystalle. Schmelzp.: 204°. Fast unlöslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer löslich in Wasser. Scheidet mit NH_3 freies Hydrotrimethylamarin ab. — $(C_{24}H_{26}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Schmilzt, unter Aufblähen, bei 195°.

Hydromethylbenzylamarin $C_{29}H_{28}N_2O = C_{21}H_{18}N_2O(CH_3)(CH_2.C_6H_5)$. *B.* Siehe Hydrodimethylamarinmethylchlorid (CLAUS). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 208°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$. — $C_{29}H_{28}N_2O.HCl + xH_2O$. Grofse, durchsichtige Krystalle. Schmilzt bei 102°, verliert bei 105° das Krystallwasser und schmilzt dann wieder (wasserfrei) bei 205°. Ammoniak scheidet aus dem Salz die freie Base ab. — $(C_{29}H_{28}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Verliert bei 125° das Krystallwasser und schmilzt bei 168°.

3. **Lophin (Triphenylimidazol)** $C_{21}H_{16}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.C.N \end{matrix} \!\!>\! C.C_6H_5$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Hydrobenzamid (**LAURENT**) oder Amarin (FOWNES, *A.* 54, 368). Beim Erhitzen von Bittermandelölammoniumdisulfit mit Kalkhydrat (GÖSSMANN, *A.* 93, 329). Bei der Destillation von Di- und Tribenzylamin (BRUNNER, *A.* 151, 135). Beim Kochen einer Lösung von Amarin in Eisessig mit CrO_3 (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 708). Kyaphenin zerfällt, beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, in NH_3 und Lophin (RADZISZEWSKI, *B.* 15, 1493). $C_{21}H_{15}N_3 + 4H = NH_3 + C_{21}H_{16}N_2$. Beim Sättigen einer 40—50° warmen, alkoholischen Lösung von Benzil und Bittermandelöl mit Ammoniakgas (RADZISZEWSKI). $C_{14}H_{10}O_2 + C_7H_6O + 2NH_3 = C_{21}H_{16}N_2 + 3H_2O$. — *D.* Man erhitzt Hydrobenzamid, wobei viel NH_3, Wasserstoff und Toluol entweichen; daneben entstehen Stilben und Benzonitril. Ist die heftige Reaktion vorüber, so behandelt man den Retortenrückstand mit Aether und löst ihn dann in Essigsäure. Die Lösung wird durch Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (RADZISZEWSKI, *B.* 10, 70) — Feine Nadeln. Schmelzp.: 275° (R.). Destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Unlöslich in Wasser. 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 21° 0,88 Thle. und bei Siedehitze 2,72 Thle.; 100 Thle. Aether lösen bei 20—21° 0,32 Thle. (EKMAN, *A.* 112, 176). Zerfällt, beim Erwärmen mit Eisessig und CrO_3, glatt in Benzamid und Dibenzamid. Liefert, beim Erhitzen mit einem Gemisch aus 1 Thl. koncentrirtester Jodwasserstoffsäure und 4 Thln. rauch. Salzsäure, unter Zusatz von etwas rothem Phosphor, auf 300°, Benzoësäure (JAPP, *B.* 15, 2417). Uebergiefst man Lophin mit alkoholischer Kalilösung, so tritt eine Lichtentwickelung ein, die bei 65° am stärksten ist, beim Sieden der Lösung aber verschwindet. Die Lichtentwickelung ist an die Gegenwart von Luft (Sauerstoff) geknüpft. Zugleich erleidet das Lophin eine sehr langsame, aber totale Zerlegung in NH_3 und Benzoësäure (RADZISZEWSKI). Behandelt man Lophin, bei Luftabschluss, mit alkoholischem Kali, so wird Benzaldehyd gebildet (R.). — Lophin ist eine schwache Base. Die Salze geben an Wasser einen Theil ihrer Säure ab. Sie sind in Wasser meist unlöslich, lösen sich jedoch in Alkohol.

Salze: ATKINSON, GÖSSMANN, *A.* 97, 283. — $C_{21}H_{16}N_2.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. *D.* Man versetzt eine alkoholische Lophinlösung mit Salzsäure. — Ist nach LAURENT und BRUNNER wasserfrei. Schmelzp.: 155° (**BRUNNER**). — Leitet man trockenes Salzsäuregas über Lophin, so werden 2HCl absorbirt (BRUNNER). — $(C_{21}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rhombische Tafeln (LAURENT). Hält $5H_2O$ (BRUNNER). — $C_{21}H_{16}N_2.HJ$. Nadeln. Entsteht bei längerem Digeriren von Lophin mit Aethyljodid. — $C_{21}H_{16}N_2.NHO_3 + H_2O$ (LAURENT). — $C_{21}H_{16}N_2.AgNO_3$. Grofse Nadeln (aus Alkohol). Zerfällt, beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in die Verbindungen $2C_{21}H_{16}N_2.AgNO_3$ und $2C_{21}H_{16}N_2.3AgNO_3$.

Superbromid $C_{21}H_{16}N_2Br_6.HBr$(?). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Lophinhydrobromid mit Brom (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 710). — Dunkelrothe, krystallinische

Masse. Aeufserst unbeständig. Verliert, schon bei gewöhnlicher Temperatur, das meiste Brom. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, unter Zersetzung.

Dinitrolophin $C_{21}H_{14}N_4O_4 = C_{21}H_{14}(NO_2)_2N_2$. *B.* Bei 24stündigem Stehen einer Lösung von Lophin in höchst koncentrirter Salpetersäure (EKMAN, *A.* 112, 161). — Gelbe Flocken. Schmelzp.: 100°.

Trinitrolophin $C_{21}H_{13}N_5O_6 + 2H_2O = C_{21}H_{13}(NO_2)_3N_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen von Lophin mit Salpetersäure (LAURENT, *J. pr.* [2] 35, 459). — Gelbes Krystallpulver. Löst sich in Kalilauge. Sehr wenig löslich in kochendem Weingeist.

Diäthyllophin $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.H_2O$. Erhitzt man Lophin mit überschüssigem Jodäthyl auf 100°, so krystallisirt etwas jodwasserstoffsaures Lophin aus. Die Mutterlauge hiervon giebt, auf Zusatz von Kalilauge, Krystalle des Hydrojodids $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HJ$. Dasselbe bildet mikroskopische Tafeln, löst sich in Wasser und Alkohol und scheidet mit $AgNO_3$ kein Jodsilber ab, wohl aber beim Behandeln mit Silberoxyd. Das freie Diäthyllophin ist nicht krystallisirbar. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HCl.AuCl_3$. — $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2.HNO_3$. Fettglänzende Aggregate. Schmelzp.: 190° (KÜHN, *A.* 122, 326).

Benzyllophin $C_{28}H_{22}N_2 = C_{21}H_{15}N.N(CH_2.C_6H_5)$. *B.* Entsteht, neben dem Chlorbenzylat $C_{28}H_{22}N_2.C_7H_7Cl$, bei einstündigem Kochen von 10 g Lophin mit 20 g Benzylchlorid (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* 67, 39). Dieselben Körper entstehen, neben Tetraphenylazin $C_{28}H_{20}N_2$, bei 40stündigem Erhitzen auf 100° von 40 g Benzil mit 40 g Benzylamin und 16 g gepulvertem $ZnCl_2$ (J., D.). Man trennt das Benzyllophin von seinem Chlorbenzylat durch Aether. — Krystallisirt, aus koncentrirten, alkoholischen Lösungen, in Nadeln, aus verdünnten Lösungen in Tafeln. Schmelzp.: 165°. Unlöslich in verd. Säuren. Leicht löslich in Benzol. — $(C_{28}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3C_2H_5.OH$. Grofse orangefarbene Prismen (aus absol. Alkohol).

Chlorbenzylat $C_{35}H_{29}N_2Cl = C_{21}H_{15}N.N(CH_2.C_6H_5)_2Cl$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 235° (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* 67, 36). Unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in kochendem Alkohol. — $2C_{35}H_{29}N_2Cl + ZnCl_2$ (bei 100°). Schmelzp.: 248°. Krystallisirt aus Alkohol und Aether, mit 3 Mol. $(C_2H_5)_2O$, in oktaëdrischen Krystallen. — Beim Schütteln einer alkoholischen Lösung des Chlorbenzylates mit festem Kali, entsteht **Dibenzyllophiniumol** $C_{21}H_{15}N.N(CH_2.C_6H_5)_2.OH$, das (aus Alkohol) in gelben Tafeln krystallisirt, bei 170° schmilzt, sich schwer (selbst in kochendem) Alkohol löst, aber leicht in kochendem Benzol. Beim Stehen der Benzollösung an der Luft entsteht Benzoësäure. — $C_{35}H_{29}N_2.NO_3$. *D.* Aus dem Chlorbenzylat $C_{35}H_{29}N_2Cl$ und $AgNO_3$. — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 208°. — **Benzoat** $C_{35}H_{29}N_2.OH + C_7H_6O_2$. Krystallpulver und Nadeln. Schmelzp.: 180°. — **Dibenzoat** $C_{35}H_{29}N_2.OH + 2C_7H_6O_2$. Krystallisirt aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_5OH, in Prismen. Krystallisirt, aus Benzol, in benzolhaltigen Nadeln. Schmelzp.: 175,5°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol.

Lophindisulfonsäure $C_{21}H_{14}N_2(SO_3H)_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 1 Thl. Lophin mit 5 Thln. Vitriolöl auf 160—170° (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* 13, 709). — Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Bleibt beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 200° unverändert. Wird von Natriumamalgam unter Rückbildung von Lophin zersetzt. — Na. $C_{21}H_{15}N_2S_2O_6 + 2H_2O$ (bei 100°). Wird aus der Lösung des neutralen Salzes, durch Essigsäure, in feinen, schwer löslichen Nadeln abgeschieden.

Isomeres Lophin $C_{21}H_{16}N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Hydrobenzamid auf 230° (KÜHN, *A.* 122, 313). Man behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisirt das Ungelöste aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol um. Hierbei krystallisirt zunächst gewöhnliches Lophin und dann das isomere. — Nadeln. Schmelzp.: 170°. In kochendem Alkohol ungemein löslich. — $C_{21}H_{16}N_2.HCl$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 160°. — $(C_{21}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, glänzender Niederschlag, kaum löslich in Weingeist.

p-Oxylophin $C_{21}H_{16}N_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C.NH \diagdown \\ C_6H_5.C.N \diagup \end{matrix} C.C_6H_4(OH)$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$, p-Oxybenzaldehyd und konc., wässerigem Ammoniak (JAPP, ROBINSON, *B.* 15, 1269). — Büschelförmig gruppirte Nadeln. Schmilzt bei 254 bis 255° und nach dem Wiedererstarren bei 258—259°. Leicht löslich in heifser, verdünnter Natronlauge. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Lophin.

Acetat $C_{23}H_{18}N_2O_2 = C_{21}H_{15}N_2O.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 229° (J., R.).

4. **Azobenzoïlid** $C_{42}H_{32}N_2$ (?). *B.* Blausäurefreies Bittermandelöl wird mit dem gleichen Volumen Ammoniak gemischt und die nach 3 Wochen abgeschiedene Masse mit Aether gewaschen (LAURENT, *A.* 38, 331). — Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

5. **Dibenzoylimid** $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CH:N.CH(OH).C_6H_5$ (?). *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl und mehrstündigem Stehen fällt Benzoylazotid $C_{15}H_{12}N_2$, gemengt mit einem Harze, aus. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit Alkohol behandelt, wobei nur das Harz in Lösung geht. Man verdampft den Alkohol und kocht den harzigen Rückstand einige Stunden mit starker Kalilösung. Hierdurch wird das Harz hellroth. Es wird nun wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht (um Amarin auszuziehen) und dann mit Alkohol. Ungelöst bleibt Dibenzoylimid (Robson, *A.* 81, 122). $2C_7H_6O + NH_3 = C_{14}H_{13}NO + H_2O$. — Krystallpulver. Fast unlöslich in Aether, löslich in kochendem Holzgeist. Krystallisirt unverändert aus heifser Salzsäure, zersetzt sich aber damit bei längerem Kochen.

6. **Benzalimid** $C_{42}H_{37}N_3O_2$. *B.* Bei 4—6stündigem Kochen. am Kühler, von (1 Thl.) Benzaldehyd mit (2 Thln.) Ammoniumacetat (Pinner, *B.* 22, 1598). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 247°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, Eisessig, Aceton und Benzol. Unverändert löslich in Vitriolöl.

Acetylderivat $C_{44}H_{39}N_3O_3 = C_{42}H_{36}N_3O_2(C_2H_3O)$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von (1 Thl. Benzalimid mit (1 Thl.) Natriumacetat und (12 Thln.) Essigsäureanhydrid (Pinner). — Kleine Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in heifsem Aceton.

7. **Körper** $C_9H_9NO = C_6H_5.CH.N.CO.CH_3$ (?). *B.* Wurde einmal bei der Darstellung des Benzalimids (s. o.) erhalten (Pinner, *B.* 22, 1599). — Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w.

Bittermandelöl, NH_3 und H_2S. Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit gelbem Schwefelammonium auf 230° entstehen Benzamid und benzoësaures Ammoniak (Willgerodt, *B.* 21, 535).

Thiobenzaldin $C_{21}H_{19}NS_2$. *B.* Man versetzt 1 Vol. Bittermandelöl mit 1—2 Vol. Schwefelammonium und lässt einige Wochen stehen (Laurent, *A.* 38, 323). $3C_7H_6O + 2H_2S + NH_3 = C_{21}H_{19}NS_2 + 3H_2O$. — Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzpunkt: 125°. Löslich in 20—30 Thln. siedendem Aether. Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Alkohol unter Entwickelung von H_2S. Alkoholisches Kali entwickelt, in der Siedehitze, Ammoniak.

Azobenzoylschwefelwasserstoff $C_{42}H_{36}N_4S_3$ (?). *B.* Bei 6monatlichem Stehen eines Gemenges von 1 Vol. rohem Bittermandelöl, 1 Vol. Schwefelammonium und 1 Vol. Ammoniak (Laurent). Das Produkt wird durch Auskochen mit Aether gereinigt. — Mikroskopische Krystalle. Fast unlöslich in Alkohol, etwas löslich in kochendem Aether. Wird durch Salzsäure nicht verändert.

Benzylideniminosulfonsäure $C_7H_7NSO_3 = C_6H_5.CH:N.SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von $1^1,1^1$-Dichlortoluol $C_6H_5.CHCl_2$ mit Aminosulfonsäure $NH_2.SO_3H$ (Krafft, Bourgeois, *B.* 25, 475). — Wird von Wasser, schon bei 0°, in Benzaldehyd und $NH_2.SO_3H$ zerlegt.

Bittermandelöl und Alkoholbasen. **Benzylidenmethylamin** $C_8H_9N = C_6H_5.CH:N.CH_3$. *B.* Durch Vermischen von Benzaldehyd mit Methylamin in koncentrirter, wässeriger Lösung (Zaunschirm, *A.* 245, 281). — Flüssig. Siedet gegen 180°.

Benzylidenäthylamin $C_9H_{11}N = C_6H_5.CH:N.C_2H_5$. *B.* Wie bei Benzylidenmethylamin (Zaunschirm). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 195° bei 749 mm. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether. Wird von verdünnten Säuren zerlegt. Beim Durchleiten durch ein dunkelroth glühendes Rohr entstehen Isochinolin C_9H_7N und Diisochinolin (?) $C_{18}H_{12}N_2$.

Benzylidenpropylamin $C_{10}H_{13}N = C_6H_5.CH:N.C_3H_7$. Siedep.: 208—210° bei 744 m (Zaunschirm, *A.* 245, 282).

Benzylidenisobutylamin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5.CH:N.CH_2.CH(CH_3)_2$. Siedep.: 217—218° bei 753 mm (Zaunschirm).

Benzylidenisoamylamin $C_{12}H_{17}N = C_6H_5.CH:N.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Dickes Oel von kaum basischen Eigenschaften (Schiff, *A.* 140, 93).

Benzylidenisoundekylamin $C_{18}H_{29}N = C_9H_{19}.CH(CH_3).N:CH.C_6H_5$. Oel. Siedep.: 197—198° bei 17 mm (Ponzio, *G.* 29 [2] 280).

Dibenzylidenäthylendiamin $C_{16}H_{16}N_2 = (C_6H_5.CH:N)_2.C_2H_4$. *B.* Aus (2 Mol.) Benzaldehyd und (1 Mol.) Aethylendiamin bei 120° (Mason, *B.* 20, 270). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 53—54°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Wird von verdünnten Säuren in Benzaldehyd und Aethylendiamin zerlegt.

Dibenzylidenpropylendiamin $C_{17}H_{18}N_2 = C_3H_6(N:CH.C_6H_5)_2$. Gelbliches Oel (STRACKE, *B.* 21, 2361). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol.

Dibenzylidendiaminopentamethylentetramin $C_{19}H_{22}N_6 = (CH_2)_5N_2(:N.N:CH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Diaminopentamethylentetramin (dargestellt durch Behandeln von Dinitrosopentamethylentetramin mit Natriumamalgam) und Benzaldehyd (DUDEN, SCHARFF, *A.* 288, 233). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226—227°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Wird von Alkalien nicht verändert, zerfällt aber beim Erwärmen mit Säuren, in Benzaldehyd, Formaldehyd NH_3 und N_2H_4.

Benzylidenanilin $C_{13}H_{11}N = C_6H_5.CH:N.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen gleicher Volume Anilin und reinem Bittermandelöl (LAURENT, GERHARD, *J.* 1850, 488). Wendet man salzsaures Anilin an und giebt $ZnCl_2$ hinzu, so entsteht Diaminotriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$. Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Thiocarbanilid (SCHIFF, *A.* 148, 336). $3CS(NH.C_6H_5)_2 + 6C_7H_6O = 6N(C_7H_6)(C_6H_5) + 2H_2O + 2CO_2 + H_2S + CS_2$. Beim Erwärmen von Nitrosophenylbenzylamin $C_6H_5.N(NO).CH_2.C_6H_5$ mit alkoholicher Salzsäure (O. FISCHER, *A.* 241, 331). Beim Erwärmen von Hydrobenzamid mit Anilin (LACHOWICTZ, *M.* 9, 696). Beim Erhitzen von 1 Thl. Diazobenzolbenzylanilin mit 5. Thln. Paraffinöl (HEUSLER, *A.* 260, 237). $C_6H_5.N_2.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5 = C_{13}H_{11}N + C_6H_6 + N_2$. Beim Erhitzen von Carbanilino-β-Benzaldoximbenzyläther mit alkoholischem NH_3 auf 100° (BECKMANN, *B.* 23, 3338). — Warzen (aus Aether), gelbe Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 48 bis 49° (TIEMANN, PIEST, *B.* 15, 2029); 54° (MICHAËLIS, *B.* 24, 754). Siedet unzersetzt gegen 300° (HINSBERG, *B.* 20, 1587). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, Phenanthridin $C_{13}H_9N$. Zerfällt, beim Erwärmen mit Säuren, theilweise in Anilin und Bittermandelöl. Wird, in alkoholischer Lösung, von Natriumamalgam zu Benzylanilin $C_6H_5.NH.CH_2.C_6H_5$ reducirt. Bildet kein Chloroplatinat (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 354). Beim Erwärmen von Benzylidenanilin mit Aethyljodid entsteht keine äthylirte Base (BORODIN, *A.* 111, 254; SCHIFF). — Das in Aether unlösliche Hydrochlorid bildet glänzende Nadeln, die von Wasser sofort in Anilin und Benzaldehyd zerlegt werden.

Erhizt man Benzylidenanilin, im Rohr, auf 180—200°, so geht sie in eine **isomere Base** $C_{26}H_{22}N_2$ über, die in Alkohol weit löslicher und weniger krystallisirbar ist, als die ursprüngliche Substanz. Die Salze sind wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol (SCHIFF). — $(C_{26}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Dibromid $C_{13}H_{11}N.Br_2$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 142° (HANTZSCH, *B.* 23, 2774). Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol. Wird von NH_3, Natriumäthylat u. s. w. in p-Bromanilin und Benzaldehyd zerlegt.

Benzyliden-m-Chloranilin $C_{13}H_{10}ClN = C_7H_6:N.C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erwärmen von Hydrobenzamid oder Benzaldehyd mit m-Chloranilin (LACHOWICZ, *M.* 9, 697). — Dickes Oel. Siedep.: 338°.

Benzylidendichloranilin $C_{13}H_9Cl_2N = C_7H_6:N.C_6H_3Cl_2$. Dünne Tafeln (aus Alkohol).Schmelzp.: 84° (LACHOWICZ, *M.* 9, 697).

Benzylidennitranilin $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_7H_6:N.C_6H_4(NO_2)$. a. m-Nitroderivat. Aus Bittermandelöl und m Nitranilin (LAZORENKO, *J.* 1870, 760). Beim Erwärmen von Hydrobenzamid mit m-Nitranilin (LACHOWICZ, *M.* 9, 697). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 73°.

b. p-Nitroderivat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° (LACHOWICZ, *M.* 9, 697), 117—118° (ROHDE, *B.* 25, 2053). Ziemlich schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn. Nimmt direkt 1 Mol. HCN auf.

Verbindung $C_{13}H_{12}N_2O_3$ (?). *B.* Beim Stehen von p-Nitranilin mit überschüssigem Benzaldehyd (ROHDE, *B.* 25, 2054). — Mikroskopische gelbe Prismen. Schmelzp.: 85 bis 86°. Unbeständig.

p-Dinitropentaphenyldihydroimidazol $C_{33}H_{24}N_4O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C.N(C_6H_4.NO_2) \\ C_6H_5.C.N(C_6H_4.NO_2) \end{matrix} \!\!> CH.C_6H_5$ (?). Man säuert eine alkoholische Lösung von (2 Mol.) p-Nitranilin in absol. Alkohol mit alkoholischer Salzsäure stark an, gieſst (3 Mol.) Benzaldehyd hinzu, kocht 3—4 Stunden lang und fällt dann durch Wasser (KÜHLING, *B.* 27, 568). — Nädelchen (aus Alkohol + Eisessig). Schmelzp.: 182—183°. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Aether und Benzol. Wird von heiſser Salzsäure und konz. Kalilauge nicht angegriffen.

p-Diaminopentaphenyldihydroimidazol $C_{33}H_{28}N_4 + 2H_2O$. *B.* Aus Dinitropentaphenyldihydroimidazol, Sn und heiſser, verdünnter Salzsäure (KÜHLING). — Lange, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, nach dem Entwässern, bei 122—123°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Wird durch Alkalien nicht verändert.

Nitrobenzylidenanilin $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH:N(C_6H_5)$. a. m-Nitroderivat. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd und Anilin (LAZORENKO, *J.* 1870, 760). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

b. p-Nitroderivat. Gelbliche Plättchen (aus Aether). Schmelzp.: 93° (O. FISCHER, *B.* 14, 2526). Wird von verdünnten Säuren leicht in seine Komponenten zerlegt.

m-Nitrobenzylidennitranilin $C_{13}H_9N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH:N(C_6H_4.NO_2)$. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd und m-(?)Nitranilin (LAZORENKO). — Blassgelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 114°.

Körper $C_{13}H_8N_4O_4 = C_6H_4(NO_2).CN:N.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Erwärmen der alkalischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd und m-Nitranilin (HANTZSCH, *B.* 23, 2775). — Schmelzp.: 153°.

Pentanitropentaphenyldihydroimidazol $C_{33}H_{21}N_7O_{10} = \begin{matrix} C_6H_4(NO_2).C.N(C_6H_4.NO_2) \\ C_6H_4(NO_2).\ddot{C}.N(C_6H_4.NO_2) \end{matrix} > CH.C_6H_4(NO_2)$. a. m-Nitroderivat. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 2 Mol. m-Nitrobenzaldehyd, gelöst in absol. Alkohol mit 3 Mol. p-Nitranilin und alkoholischer Salzsäure (KÜHLING, *B.* 27, 569). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 227—228°. Sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

b. p-Nitroderivat. *B.* Wie bei dem isomeren Derivat des m-Nitrobenzaldehyds (KÜHLING, *B.* 27, 569). — Mikroskopische Nadeln (aus viel Eisessig). Schmilzt nicht bei 290°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Bittermandelöl und Dimethylanilin vereinigen sich zu $C_6H_5.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ s. Diaminotriphenylmethan.

Benzyliden-p-Xylidin $C_{15}H_{15}N = C_6H_5.CH:N.C_6H_3(CH_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102° (PFLUG, *A.* 255, 169); 96° (MICHAELIS, *A.* 274, 237).

m-Nitrobenzyliden-p-Xylidin $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH:N.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitrobenzahdehyd und p-Xylidin (PFLUG, *A.* 255, 170). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn.

Benzylidendiäthyldiphenylamin $C_{23}H_{26}N_2 = C_6H_5.CH(N.C_2H_5.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Aethylanilin und Bittermandelöl (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 363). — Harz. Verbindet sich nicht mit Säuren, liefert aber mit $HgCl_2$ und $PtCl_4$ flockige Niederschläge. — $(C_{23}H_{26}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Benzylidenäthylenanilin $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_5.CH\langle\begin{matrix} N(C_6H_5) \\ N(C_6H_5) \end{matrix}\rangle C_2H_4$. *B.* Durch Kochen von Benzaldehyd mit Aethylenanilin (MOOS, *B.* 20, 732). — Nadeln. Schmelzp.: 137°. Destillirt unzersetzt.

Benzylidentoluidin $C_{14}H_{13}N = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CH_3$. a. o-Verbindung. *B.* Aus Benzaldehyd und o-Toluidin (ETARD, *Bl.* 39, 530) oder Hydrobenzamid und o-Toluidin (LACHOWICZ, *M.* 9, 698). — Siedep.: 314° (ET.); 316,5° bei 723 mm (PICTET, *B.* 19, 1063); 309—310° bei 745 mm (L.). Zerfällt bei Rothgluth in Toluol, Benzonitril, α-Phenylindol $C_{14}H_{11}N$ und Wasserstoff.

b. p-Verbindung. Gelbliche, krystallinische Masse (SCHIFF, *A.* 140, 96; MAZZARA, *J.* 1880, 566). Schmilzt unter 100°. Siedep.: 326° (i. D.) bei 723 mm (PICTET, *B.* 19, 1063). Indifferent. Geht, beim Erhitzen auf 160°, in eine isomere Base über, die in Nadeln krystallisirt und bei 120—125° schmilzt. Ihr Platinsalz entspricht der Formel $(C_{28}H_{26}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Benzylidendibromtoluidin $C_{14}H_{11}Br_2N = C_6H_5.CH:N.C_6H_2Br_2.CH_3$. *D.* Durch Eintragen einer Lösung von Brom in CS_2 in eine Lösung von Benzylidentoluidin in CS_2, bei 0° (MAZZARA). — Kanariengelb. Schmilzt unter Zersetzung bei 160—165°. Leicht löslich in kaltem Alkohol; wird von kochendem zersetzt. Wenig löslich in Aether.

Mit Dimethyl-p-Toluidin verbindet sich Bittermandelöl nicht, mit Dimethyl-o-Toluidin langsam. In diesen Reaktionen vereinigt sich augenscheinlich der Sauerstoff des Benzaldehyds mit Wasserstoffatomen, die sich in der p-Stellung befinden. Ist nun dieser Wasserstoff durch irgend eine Gruppe (z. B. NH_2 im p-Toluidin) vertreten, so erfolgt keine Verbindung. Daher vermag auch Bittermandelöl sich nicht mit p-Nitrodimethylanilin oder mit p-Bromdimethylanilin zu verbinden (O. FISCHER, *B.* 13, 807).

Benzylidenbenzylamin $C_{14}H_{13}N = C_6H_5.CH:N.CH_2.C_6H_5$. Flüssig. Siedep.: 200 bis 202° bei 10—20 mm (MASON, WINDER, *Soc.* 65, 191). Mischbar mit Alkohol u. s. w.

Benzylidenphenyläthylamin $C_{15}H_{14}N = C_6H_5.CH(CH_3).N:CH.C_6H_5$. Erstarrt unterhalb —15° (KANN, TAFEL, *B.* 27, 2308). Siedep.: 273—275° bei 14 mm; zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Ac-Benzylidentetrahydro-β-Naphtylamin $C_{17}H_{17}N = C_6H_5.CH:N.C_{10}H_{11}$. *B.* Beim Erwärmen von (6 g) ac.-Tetrahydro-β-Naphtylamincarbonat mit (2 g) Benzaldehyd (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* 23, 879). — Glänzende, trikline (HAUSHOFER, *B.* 23, 879) Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 51,5—52°. Leicht löslich in Aether, Ligroïn und Benzol, schwerer in kaltem Alkohol.

Benzylidenaminomethylinden $C_{17}H_{15}N = \begin{matrix} CH:CH.C.CH \\ C_6H_5.CH:N.\ddot{C}:CH.\ddot{C}.CH_2 \end{matrix} \rangle C.CH_3$ *B.* Beim Erwärmen von Animomethylinden mit Benzaldehyd (MÜLLER, KINKELIN, *B.* 19, 1251). — Hellgelb. Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzylidennaphtylamin $C_{17}H_{13}N = C_6H_5.CH:N.C_{10}H_7$. a. α-Derivat. *B.* Beim Erwärmen der Verbindung von Benzaldehyd mit α-Naphtylamindisulfit (PAPASOGLI, *A.* 171, 138). Beim Erwärmen von Hydrobenzamid mit α-Naphtylamin (LACHOWICZ, *M.* 9, 698). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 73° Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und in absolutem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren. Beim Durchleiten durch ein hellroth glühendes Rohr entsteht α-Chrysidin $C_{17}H_{11}N$.

b. β-Derivat. Gelbliche, kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102—103°. (CLAISEN, *A.* 237, 273; LACHOWICZ, *M.* 9, 698). Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

m-Nitrobenzyliden-α-Naphtylamin $C_{17}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH:N.C_{10}H_7$. Gelbe Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 102—103° (ZENONI, *G.* 23 [2] 222, 519). Schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$.

p-Nitrobenzyliden-β-Naphtylamin $C_{17}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH:N.C_{10}H_7$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 120—121° (ZENONI, *G.* 23 [2] 223, 519). Sehr leicht löslich in Aether und Aceton.

Benzyliden-1,8-Nitronaphtylamin $C_{17}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CH:N.C_{10}H_6(NO_2)$. Ocherfarbene Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 128°. (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 63, 1061).

Benzalnaphtylaminsulfonsäure $C_{17}H_{13}NSO_3 = C_6H_5.CH:N.C_{10}H_6.SO_3H$. a. Derivat der 1,4-Säure. $Na.\bar{A} + H_2O$. *B.* Man trägt 3 g Benzaldehyd, gelöst in dem gleichen Vol. Alkohol, in die warme Lösung von 12 g naphthionsaurem Natrium in 60 ccm Wasser ein (CAHN, LANGE, *B.* 20, 2002; ERDMANN, *A.* 247, 325). — Grofse, goldgelbe Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Benzaldehyd und naphthionsaures Natrium.

b. Derivat der 1,5-Säure. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). (ERDMANN, *A.* 247, 326). Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol (von 96°). Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

c. Derivat der 2,5-Säure (ERDMANN, *A.* 275, 278). — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln oder Blätter.

m-Benzylidensulfonsäure-α-Naphtylamin $C_{17}H_{13}NSO_3 = SO_3H.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_7$. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von (1 Thl.) α-Naphtylamin, gelöst in wenig Alkohol, mit (2 Thln.) m-benzaldehydsulfonsaurem Natrium, gelöst in Wasser (KAFKA, *B.* 24, 792). — $Na.C_{17}H_{12}NSO_3$. Prismen.

m-Benzylidensulfonsäurenaphthionsäure $C_{17}H_{13}NS_2O_6 = SO_3H.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_6.SO_3H$. *B.* Aus m-benzaldehydsulfonsaurem Natrium und naphthionsaurem Natrium (KAFKA, *B.* 24, 793). — $Na_2.C_{17}H_{11}NS_2O_6$. Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Benzylidenbenzhydrylamin $C_{20}H_{17}N = C_6H_5.CH:N.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen von Benzaldehyd mit Benzhydrylamin (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2169). — Schmelzp.: 98—99°.

p-Nitrobenzylidenaminodiphenylmethan $C_{20}H_{16}N_2O_2$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) o-Aminodiphenylmethan mit (1 Mol.) p-Nitrobenzaldehyd + wenig Alkohol (FISCHER, SCHMIDT, *B.* 27, 2787). — Goldgelbe Krystalle (aus 2 Thln. Aether + 1 Thl. Alkohol). Schmelzp.: 105°.

Benzyliden-o-Benzylbenzylamin $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_2.N:CH.C_6H_5$. Siehe Band II, S. 637.

Benzyliden-p-Aminotriphenylmethan $C_{26}H_{21}N = (C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.N:CH.C_6H_5$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—136° (O. FISCHER, ALBERT, *B.* 26, 3082).

Nitrobenzyliden-p-Aminotriphenylmethan $C_{26}H_{20}N_2O_2 = (C_6H_5)_2CH.C_6H_4.N:CH.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Nitroderivat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114—115° (O. FISCHER, ALBERT, *B.* 26, 3082).

b. p-Nitroderivat. Glänzende gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127° (O. FISCHER, ALBERT, *B.* 26, 3082). Schwer löslich in Alkohol.

Bis-m-Nitrobenzylidendiaminopentamethylendiamin $C_{19}H_{20}N_8O_4 = (CH_2)_5N_2(:N.N:CH.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Bei längerem Stehen einer wässerigen Lösung von Diaminopentamethylentetramin mit m-Nitrobenzaldehyd (Duden, Scharff, *A.* 288, 235). — Goldglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°.

Benzaldehyd und Aminophenole. **Benzylidenaminophenol** $C_{13}H_{11}NO = OH.C_6H_4.N:CH.C_6H_5$ a. Benzyliden-o-Aminophenol. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 89° (Pictet, Ankersmit, *A.* 266, 140). Sehr leicht löslich in Aether und Benzol.
b. Benzyliden-p-Aminophenol. B. Beim Schütteln einer Lösung von p-Aminophenol in verd. Essigsäure mit Benzaldehyd (Hägele, *B.* 25, 2753; 26, 394). — Grofse Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 183° (H.); 181° (Philipp, *B.* 25, 3248). Leicht löslich in Alkohol. — $C_{13}H_{11}NO.HCl$. Gelbe Nadeln.

Methyläther $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.O.CH_3$. *B.* Aus Benzyliden-p-Aminophenol, CH_3J, KOH und Holzgeist (Philipp). Aus p-Anisidin und Benzaldehyd, gelöst in Alkohol (Ph.). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°.

Aethyläther $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.O.C_2H_5$. Blättchen (aus Alkohol. Schmelzpunkt.: 76° (Philipp).

Benzyliden-1-Amino-2-Anilinophenol-4-Aethyläther $C_{21}H_{20}N_2O = C_2H_5O.C_6H_3\langle{}^{N(C_6H_5)}_{NH}\rangle CH.C_6H_5$. *B.* Man erwärmt (0,5 g) 1-Amino-2-Anilino-4-Phenoläthyläther mit (0,35 g) Benzaldehyd und (3 ccm) Alkohol auf 100° (Jacobson, Fischer, *B.* 25, 1008). — Nadeln (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die verd. Lösung des Hydrochlorids fluoreszirt blauviolett.

2-Benzylidenamino-5-Tolyl-p-Aminophenoläthyläther $C_{22}H_{22}N_2O = C_6H_5.CH:N.C_6H_3(CH_3).NH.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol. des entsprechenden Aminophenoläthers mit etwas über 2 Mol. Benzaldehyd (Jacobson, *A.* 287, 167). Blättchen. Schmelzp.: 86—87°.

6-Benzylidenaminothymol $C_{17}H_{19}NO = OH.C_6H_2(CH_3, C_3H_7).N:CH.C_6H_5$. Sehr feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 148—150° (Plancher, *G.* 25 [2] 390).

Benzaldehyd und Aminoalkohole. **Benzylidenaminobenzylalkohol** $C_{14}H_{13}NO = CH_2(OH).C_6H_4.N:CH.C_6H_5$. a. o-Aminoderivat. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 115° (Paal, Laudenheimer, *B.* 25, 2970). Sehr schwer löslich in Ligroïn.
b. p-Aminoderivat. *B.* Aus p-Aminobenzylalkohol und p-Aminobenzaldehyd (O. und G. Fischer, *B.* 28, 881). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67—68°.

m-Nitrobenzyliden-o-Aminobenzylalkohol $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH:N.C_6H_4.CH_2.OH$. Feine, gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 93° (Paal, Laudenheimer, *B.* 25, 2971). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroïn.

Benzyliden-di-p-Aminobenzylsulfid $C_{28}H_{24}N_2S = [C_6H_4(N:CH.C_6H_5)CH_2]_2S$. Nadeln aus Alkohol. Schmelzp.: 95° (O. und G. Fischer, *B.* 24, 726).

p-Nitrobenzyliden-p-Diaminobenzylsulfid $C_{28}H_{22}N_4SO_4 = [C_6H_4(NO_2).CH:N.C_6H_4.CH_2]_2S$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 120° von (1 Mol.) p-Diaminobenzylsulfid mit (2 Mol.) p-Nitrobenzaldehyd (O. Fischer, *B.* 28, 1339). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 173°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzaldehyd und Aminosäuren. **β-Benzuramidocrotonsäureäthylester** $C_{14}H_{16}N_2O_3 = C_6H_5.CH:N.CO.NH.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von 10,6 g Benzaldehyd mit 6 g Harnstoff, 13 g Methylessigsäureester und 20 g absol. Alkohol (Biginelli, *G.* 21 [1] 498). Beim Kochen von β-Uramidocrotonsäureester mit Benzaldehyd (und absol. Alkohol) und einigen Tropfen konc. HCl (Biginelli); aus Benzylidendiureïd und Acetessigester (*B.*). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 207—208°. Wird von Alkalien und Säuren, in der Kälte, nicht verändert. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen CO_2, NH_3, Benzylalkohol und Benzaldehyd.

Benzyliden-m-Aminobenzoësäure $C_{14}H_{11}NO_2 = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung der Verbindung $C_6H_5.CHO + NH_2.C_6H_4.CO_2H$ (siehe S. 1) (Hantzsch, Kraft, *B.* 24, 3522). — Mikroskopische Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 119°.

Benzylidenmilchsäureamid $C_{10}H_{11}NO_2 = C_6H_5.CH:N.CO.CH(OH).CH_3$. *B.* Bei 10tägigem Stehen von 7,1 g Acetaldehydcyanhydrin und 10,6 g Benzaldehyd mit 90 ccm reinem, 2% HCl enthaltendem Aether (E. Fischer, *B.* 29, 213). — Feine Nadeln oder Spiefse. Schmelzp.: 130—131°. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

Benzalaminophenylmilchsäure $C_{16}H_{15}NO_3$. Siehe Bd. II, S. 1576.

Benzaldehydindogenid $C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle C:CH.C_6H_5$ siehe Benzoylameisensäure Bd. II, S. 1615.

Benzaldehyd und Säureamide. **Benzylidendiformamid** $C_9H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.CH(NH.CHO)_2$. *B.* Bei eintägigem Kochen von 50 g Benzaldehyd mit 50 g Formamid (Bülow, *B.* 26, 1972). — Seidenglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 149—150°. Unlöslich in Aether.

Benzylidendiacetamid $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Kochen gleicher Theile Bittermandelöl und Acetamid (Roth, *A.* 154, 74). Das Produkt wird mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. — Haarfeine Krystalle. Schmelzp.: 240—241° (Bülow, *B.* 26, 1974). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 1 Thl. und bei 100° 3 Thle. (*B*). Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol. Wird durch kochende Kalilauge nicht verändert, zerfällt aber, beim Erwärmen mit Salzsäure, leicht in Bittermandelöl und Acetamid (resp. NH_3 und Essigsäure). Bei der trockenen Destillation werden Acetamid, Lophin u. a. Körper gebildet.

Benzylidendibutyramid $C_{15}H_{22}N_2O_2 = C_7H_6(NH.C_4H_7O)_2$. Feine Krystallnadeln (Strecker, *A.* 154, 76). Schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Aether, leicht in Alkohol.

Carbamidsaures Ammoniak und Bittermandelöl verbinden sich zu $C_{15}H_{14}N_2O_2 = NH_2.CO_2.N(C_7H_6)_2$. Feste Masse (Mulder, *A.* 168, 241). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser unter Gasentwickelung und Freiwerden von Bittermandelöl. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Hydrobenzamid.

Benzylidendiurethan $C_{13}H_{18}N_2O_4 = C_6H_5.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *D.* Eine Auflösung von (etwas über 2 Mol.) Urethan in Bittermandelöl wird mit wenig koncentrirter Salzsäure versetzt (Bischoff, *B.* 7, 634). — Krystalle. Schmelzp.: 171°. Schwer löslich in verdünntem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Benzylidendipropylurethan $C_{15}H_{22}N_2O_4 = C_7H_6(NH.CO_2.C_3H_7)_2$. Krystalle, Schmelzp.: 143° (Bischoff, *B.* 7, 1082). Schwer löslich in verdünntem Alkohol. Sublimirbar. Wird durch Säuren zersetzt.

Benzaldehyd und Harnstoff (Schiff, *A.* 151, 192). **Benzylidendiureïd** $C_9H_{12}N_4O_2 = C_6H_5.CH(NH.CO.NH_2)_2$. *D.* Durch Versetzen einer alkoholischen Harnstofflösung mit Bittermandelöl. — Krystallpulver. Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. Liefert, beim Erhitzen, NH_3, Cyanursäure und Hydrobenzamid.

Nitrobenzylidendiureïd $C_9H_{11}N_5O_4 = C_6H_4(NO_2).CH(NH.CO.NH_2)_2$. a. o-Nitroderivat. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Harnstoff mit 2,8 g o-Nitrobenzaldehyd und 1 g Alkohol (Lüdy, *M.* 10, 305). — Schmelzp.: 200°. Unlöslich in Ligroïn, sehr wenig löslich in Alkohol.

b. m-Nitroderivat $C_9H_{11}N_5O_4 + H_2O$. *D.* Durch Erwärmen einer alkoholischen Harnstofflösung mit m-Nitrobenzaldehyd (Schiff, *A.* 151, 194). — Kleine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 200°.

Dibenzylidentriureïd $C_{17}H_{20}N_6O_3 = (C_7H_6)_2(NH.CO.NH_2)_2(NH.CO.NH)$. *D.* Durch Erwärmen von Benzaldehyd mit etwas überschüssigem Harnstoff. — Pulver.

Tribenzylidentetraureïd $C_{25}H_{28}N_8O_4 = (C_7H_6)_3(NH.CO.NH_2)_2(NH.CO.NH)_2$. *D.* Durch Erwärmen von Benzylidendiureïd mit Bittermandelöl. — Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 240°.

Verbindung $C_{19}H_{22}N_4O_7 = CO[NH.CH(OC_2H_5).C_6H_4.NO_2]_2$. *B.* Beim Versetzen einer gut gekühlten Lösung von 2 g Harnstoff und 2,8 g o-Nitrobenzaldehyd in 8 g Alkohol mit 64 Tropfen Vitriolöl (Lüdy, *M.* 10, 305). — Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 170°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4, in o-Nitrobenzaldehyd, Harnstoff und Alkohol.

Benzylidendiönanthotetraureïd $C_{25}H_{44}N_8O_4 = C_7H_6(NH.CO.NH.C_7H_{14}.NH.CO.NH_2)_2$. *D.* Durch Erwärmen einer Lösung von Oenanthodiureïd in absolutem Alkohol mit Bittermandelöl (Schiff, *A.* 151, 195). — Pulver. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

Benzylidentetrönanthohexureïd $C_{41}H_{76}N_{12}O_6 = C_7H_6(NH.CO.NH.C_7H_{14}.NH.CO.NH.C_7H_{14}.NH.CO.NH_2)_2$. *D.* Durch Erwärmen von Diönanthotriureïd mit Bittermandelöl (Schiff). — Gleicht dem getrockneten Fibrin. Quillt auf, wenn es mit Wasser längere Zeit in Berührung bleibt.

Thiocarbamidsaures Dibenzylidenammonium $NH_2.CSO.N(C_7H_6)_2$. *B.* Aus $NH_2.CSO.NH_4$ (erhalten durch COS und Ammoniak) und Bittermandelöl (MULDER, *A.* 168, 240). — Fast unlöslich in Wasser. Wenig beständig.

Dithiocarbamidsaures Dibenzylidenammonium $C_{15}H_{14}N_2S_2 = NH_2.CS.S.N(C_7H_6)_2$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Mischung von Bittermandelöl, NH_3 und CS_2 (QUADRAT, *A.* 71, 13); beim Vermischen von thiocarbamidsaurem Ammoniak mit Bittermandelöl (MULDER, *A.* 168, 238). $2C_7H_6O + CS_2 + 2NH_3 = C_{15}H_{14}N_2S_2 + 2H_2O$ (M.). QUADRAT hielt diesen Körper für Benzoylrhodanid (s. Bd. II, S. 1157). MULDER'S Analysen passen übrigens schlecht zu der aufgestellten Formel (Stickstoff, gefunden = 14,3; berechnet = 9,7%). — Prismatische Krystalle. Löst sich nicht unzersetzt in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung giebt die Reaktionen des thiocarbamidsauren Ammoniaks. Zerfällt, beim Kochen mit absolutem Alkohol, in Schwefelammonium, CO_2 und eine in Blättchenkrystallisirende Verbindung $C_{56}H_{48}N_4S_5$ (?) (Q.). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 100°, entwickelt bei 120° CS_2, NH_3 und Bittermandelöl und giebt bei stärkerem Erhitzen Benzoylazotid $C_{28}H_{17}N_3$ (s. S. 36). Beim Behandeln mit Kalilauge wird Rhodankalium gbildet. $NH_2.CS_2.N(C_7H_6)_2 + 2H_2O = 2C_7H_6O + NH_4.SCN + H_2S$ (M.). Bei der Einwirkung von Eisenchlorid tritt sofort die Rhodanreaktion auf.

Benzylidenbiuret $C_9H_9N_3O_2 = C_6H_5.CH\Big\langle{NH.CO \atop NH.CO}\Big\rangle NH$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol. Benzylidenchlorid mit 3 Mol. Harnstoff auf 200° (ABEL, *Am.* 13, 115). Man zerreibt das Produkt mit heifsem Wasser, filtrirt, nach dem Erkalten, zieht den Rückstand wiederholt mit heifsem Alkohol aus und löst ihn dann in viel heifsem Wasser. Entsteht auch beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Biuret auf 170° (BIGINELLI, *G.* 24 [1] 294). — Nadeln oder glänzende Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 258° (*A.*); 272—273° (*B.*). Kaum löslich in Aether und $CHCl_3$, unlöslich in CS_2. Wird, aus der Lösung in Kalilauge, durch CO_2 gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Benzaldehyd, Harnstoff, CO_2 und NH_3.

Benzylidenthiobiuret $C_9H_9N_3S_2 = C_6H_5.CH\Big\langle{NH.CS \atop NH.CS}\Big\rangle NH$ (?). *B.* Bei 1 — 1½ Stunden langem Erhitzen von 70 g Benzaldehyd mit 100 g Rhodanammonium (BRODSKY, *M.* 8, 28). $C_7H_6O + 2CH_4N_2S = C_9H_9N_3S_2 + NH_3 + H_2O$. Man giefst die noch flüssige Masse in das 20fache Volumen Wasser, wäscht den erhaltenen Niederschlag erst mit Wasser, dann mit einer sehr kleinen Menge heifsen, absoluten Alkohols und krystallisirt ihn wiederholt aus Alkohol von 70% um. — Mikroskopische Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 237°. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnten, wässerigen Alkalien und in Aetzbaryt und wird daraus durch CO_2 gefällt. Unzersetzt löslich in erwärmtem Vitriolöl. Zerfällt, beim Erhitzen mit Aetzbarytlösung auf 100°, in Benzaldehyd, $Ba(SCN)_2$, Thioharnstoff (resp. CO_2, H_2S und NH_3). — $Ag_2.C_9H_7N_3S_2$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Eingiefsen einer verdünnten, kochenden Lösung von Benzylidenthiobiuret in überschüssige, heifse, etwas salpetersäurehaltige Silbernitratlösung. Unlöslich in NH_3 und in Säuren; löslich in KCN und daraus, durch verdünnte H_2SO_4, unverändert fällbar. Zersetzt sich oberhalb 115° unter Bildung von Ag_2S.

Dacetylderivat $C_{13}H_{13}N_3S_2O_2 = C_9H_7N_3S_2(C_2H_3O)_2$. *B.* Durch Kochen von Benzylidenthiobiuret mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BRODSKY, *M.* 8, 31). — Gelbe, glänzende, mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, leicht in Aether.

α-Phenyl-c-Phenyldithioalduret $C_{15}H_{13}N_3S_2 = C_6H_5.CH\Big\langle{N \cdot C(SH):N.C_6H_5 \atop N = C.SH}\Big\rangle$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ein Gemisch aus 1 Mol. Phenyldithiobiuret und 1 Mol. Benzaldehyd (TROMMER, *A.* 275, 40). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 227°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Alkalien.

Dibenzylderivat $C_{29}H_{25}N_3S_2 = C_{15}H_{11}N_3(S.CH_2.C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112° (FROMM). Schwer löslich in Alkohol.

Methyl-α-Phenyldithio-c-Phenylalduret, Methyl-α-Phenyl-b,c-1,1-Benzenmethanbiurimin $C_{16}H_{15}N_3S_2 = C_6H_5.N(CH_3).CS.N.C(SH):N$ (mit $\llcorner CH(C_6H_5) \lrcorner$ als Brücke zwischen N und N). *B.* Bei ¾stündigem Einleiten von HCl-Gas in das Gemisch aus (1 Thl.) Methylphenydithiobiuret und (2 Thln.) Benzaldehyd (FROMM, JUNIUS, *B.* 28, 1109). — Krystallmehl (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 168°.

Methyl-α-Phenyldithiobenzyl-c-Phenylalduret $C_{23}H_{21}N_3S_2 = C_6H_5.N(CH_3).CS.N.C(S.CH_2C_6H_5):N$. ($\llcorner$ —$CH(C_6H_5)$— $\lrcorner$) *B.* Aus (50 g) Methyl-α-Phenyldithio-c-Phenylalduret, 6,4 g NaOH und (18 g) Benzylchlorid (FROMM, JUNIUS, *B.* 28, 1109). — Blättchen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit konz. HCl, in Methylanilin, NH_3, CO_2, H_2S und Benzaldehydbenzylmerkaptal $C_{21}H_{20}S_2$. Bei längerem Kochen mit (3 Mol.) Benzylmerkaptal entstehen Benzaldehydbenzylmerkaptal, Metylanilin, NH_3 und Iminodicarbonsäuretrithiodibenzylester. — $C_{23}H_{21}N_3S_2.HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Aether).

Verbindung $C_9H_{10}ClN_3S_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Thln. Thioharnstoff mit 3 Thln. Benzylidenchlorid auf höchstens 150° (ABEL, *Am.* 13, 119). — Krystallinisch. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser.

Benzylidenthiohydantoïnsäure, Amidinthiozimmtsäure, Amidinsulfhydrylzimmtsäure $C_{10}H_{10}N_2SO_2 = NH:C(NH_2).S.C(CO_2H):CH.C_6H_5$. *B.* Man vermischt gepulvertes Thiohydantoïn mit dem gleichen Gewicht Benzaldehyd, giebt etwas Natronlauge hinzu, um das Thiohydantoïn zu lösen, und so viel Alkohol, um den Benzaldehyd zu lösen. Nach 1—2tägigem Stehen fällt man die Lösung durch Wasser (ANDREASCH, *M.* 8, 421). — Dünne Schüppchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch Essigsäure gefällt. Bei längerem Kochen mit Natronlauge wird Benzaldehyd abgespalten. Zerfällt, beim Kochen mit konz. HCl, in NH_4Cl und das Anhydrid $C_{10}H_7NSO_2$ der Carbaminsulfhydrylzimmtsäure.

Verbindung $C_{26}H_{36}N_8O_6 = C_{23}H_{31}N_8O_4.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Aethylacetessigsäureester mit Benzaldehyd, Harnstoff und absol. Alkohol (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 410). — Zersetzt sich bei 181—183°. Liefert, schon beim Umkrystallisiren, einen beständigen **Körper** $C_{15}H_{18}N_4O_3$, der sich bei 190—191° zersetzt.

Verbindung $C_{15}H_{19}N_3O_5$. *B.* Beim Erhitzen von 12,1 g Biuret mit 10,6 g Benzaldehyd und 13 g Acetessigester (BIGINELLI, *G.* 24 [1] 291). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184—185°.

Benzylidenoxamid $C_9H_8N_2O_2 + {}^1/_2H_2O = C_6H_5.CH:N_2H_2.C_2O_2 + {}^1/_2H_2O$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen von 1 Mol. Bittermandelöl mit 2 Mol. Oxamethan (MEDICUS, *A.* 157, 50). $C_7H_6O + 2NH_2.C_2O_2.OC_2H_5 = C_7H_6.N_2H_2.C_2O_2 + (C_2H_5)_2.C_2O_4 + H_2O$. (Auf Oxamid wirkt Bittermandelöl nicht ein.) Das Produkt wird mit Aether gewaschen, dann in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung verdunstet, der Rückstand mit Aetheralkohol behandelt und dann aus Wasser umkrystallisirt. — Blättchen. Schwer löslich in Aether, reichlich in Alkohol und siedendem Wasser. Wird von kochender Kalilauge leicht gespalten in Oxalsäure, NH_3 und Bittermandelöl. Dieselbe Zersetzung erfolgt, aber weit langsamer, durch Salzsäure.

Dibenzylidendithiooxamid $C_{16}H_{12}N_2S_2 = C_6H_5.CH\langle{}^{S}_{N}\rangle C.C\langle{}^{S}_{N}\rangle CH.C_6H_5$. *B.* Bei $1^1/_2$stündigem Kochen von (5 g) Rubeanwasserstoff mit (45 g) Benzaldehyd (EPHRAIM, *B.* 24, 1027). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 209°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Eisessig, unlöslich in Natronlauge. Wird von Salzsäure, beim Erhitzen, nicht verändert. $KMnO_4$ oxydirt zu Benzoësäure, H_2SO_4 und NH_3. Beim Erhitzen mit konc. HJ (und Phosphor) auf 190° entsteht Benzoësäure.

p-Dinitrodibenzylidendithiooxamid $C_{16}H_{10}N_4S_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH\langle{}^{S}_{N}\rangle C.C\langle{}^{S}_{N}\rangle CH.C_6H_4.NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzylidendithiooxamid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) (EPHRAIM, *B.* 24, 1028). — Citronengelbe Krystalle (aus siedendem Anilin). Schmelzp.: 269°. Chromsäuregemisch erzeugt p-Nitrobenzoësäure, H_2SO_4 und NH_3. Wird von Jodwasserstoffsäure (und Phosphor) bei 190° zu p-Aminobenzylamin reducirt.

Bittermandelöl und **Succinanilid** setzen sich bei 180° um in Succinanil und Benzylidenanilin (SCHIFF, *A.* 148, 338). $C_4H_4O_2.(NH.C_6H_5)_2 + C_7H_6O = C_4H_4O_2.N(C_6H_5) + N(C_7H_6).(C_6H_5) + H_2O$.

Benzylidendibenzamid $C_{21}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5.CH(NH.C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Kochen von Bittermandelöl mit Benzamid (ROTH, *A.* 154, 76; V. MEYER, HOFFMANN, *B.* 25, 211). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225°. Unlöslich in kochendem Alkohol.

Bittermandelöl und **Thio-α-Toluylsäureamid** $C_{23}H_{22}N_2S_2$ (?) $= C_6H_5.CH(NH.CS.CH_2.C_6H_5)_2$. Oel. Giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag $C_{23}H_{22}N_2S_2.PtCl_4$ (BERNTHSEN, *A.* 192, 60).

Benzylidenmandelsäureamid $C_{15}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.N:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in blausäurehaltiges Bittermandelöl (LIEBIG, WINKLER, *Berz. Jahresb.* 17, 288); aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und rauchender Schwefelsäure (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 362) oder rauchender HCl (ZININ, *Z.* 1868, 709). Beim Stehen von Mandelsäurenitril mit rauchender HCl (MICHAËL, JEANPRÊTRE, *B.* 25, 1682). — Krystalle. Schmelzpunkt: 195°. Löslich in 1360 Thln. Alkohol (Z.). Fast unlöslich in Aether.

Acetylderivat $C_{17}H_{15}NO_3 = C_6H_5.CH(O.C_2H_3O).CO.N:CH.C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 123° (MICHAËL, JEANPRÊTRE, *B.* 25, 1683).

Benzalhomophtaläthylimid $C_{18}H_{15}NO_2 = C_6H_4\langle{C(CH.C_6H_5) \atop CO.N(C_2H_5)}\rangle CO$. *B.* Bei $^1/_4$ stündigem Kochen von 1 Thl. Homophtaläthylimid mit 2 Thln. Benzaldehyd (PULVERMACHER, *B.* 20, 2498). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol.

Benzaldehyd und Säurenitrile. **Benzimid** $C_{23}H_{18}N_2O_2$. *B.* Man versetzt 1 Vol. Bittermandelöl mit $^1/_4$ Vol. fast wasserfreier Blausäure und gießt das Gemenge in das gleiche Volumen koncentrirter, alkoholischer Kalilösung, die mit 6 Thln. Weingeist verdünnt ist. Man erwärmt gelinde, lässt einige Zeit stehen, kocht dann das Produkt mit Wasser aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. Entsteht auch als Nebenprodukt bei der Bereitung von Benzoïn aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und alkoholischem Kali (ZININ, *A.* 34, 188). Früher von LAURENT beobachtet (*Berz. Jahresb.* 16, 246; GERHARDT, LAURENT, *J.* 1850, 488; vgl. GREGORI, *A.* 54, 372). $3C_7H_6O + 2CNH = C_{23}H_{18}N_2O_2 + H_2O$. — Flockige Masse. Schmelzp.: 167°. Unlöslich in Wasser, Kalilauge und Salzsäure. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in NH_4Cl und Bittermandelöl. Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 180° gespalten in Bittermandelöl und ein Mandelsäureamid $C_{16}H_{18}N_2O_4$ (ZININ, *Ж.* 1, 213). $C_{23}H_{18}N_2O_2 + 3H_2O = C_7H_6O + C_{16}H_{18}N_2O_4$ und $C_{16}H_{18}N_2O_4 + 2H_2O = 2C_8H_8O_3 + 2NH_3$.

Bittermandelöl, Blausäure und Ammoniak. **Blausaures Hydrobenzamid** $C_{23}H_{20}N_4 = C_{21}H_{18}N_2.2CNH = [C_6H_5.CH(CN)]_2N_2H_2(CH.C_6H_5)$. *B.* Beim Eintragen von Hydrobenzamid in abgekühlte, wasserfreie Blausäure (PLÖCHL, *B.* 13, 2119). — Gelbliche, krystallinische Masse. Schmelzp.: 55°. Unlöslich in reinem Wasser, etwas löslich in blausäurehaltigem; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure, zunächst in Bittermandelöl und Phenylaminoessigsäurenitril und dann in Bittermandelöl und Phenylaminoessigsäure. $C_{21}H_{18}N_2.2HCN + H_2O = C_7H_6O + 2C_6H_5.CH(NH_2).CN$. — $C_{23}H_{20}N_4.2HCl$. Wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die trockene, ätherische Lösung von blausaurem Hydrobenzamid erhalten. — Krystallinisch; zerfällt, mit Wasser in Berührung, in HCl, $C_{23}H_{18}N_2.2HCN$ und daneben in Bittermandelöl und salzsaures Phenylaminoessigsäurenitril.

Säure $C_{15}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.CH(NH_2).NH.CH(C_6H_5).CO_2H$ (?). *B.* Das salzsaure Salz des Anhydrides dieser Säure entsteht, wenn man eine ätherische Hydrobenzamidlösung mit (1 Mol.) wasserfreier Blausäure versetzt, in die Lösung Salzsäuregas einleitet und den gefällten Niederschlag kurze Zeit mit koncentrirter Salzsäure kocht (PLÖCHL, *B.* 14, 1139). $C_{21}H_{18}N_2 + HCN + 3H_2O = C_{15}H_{16}N_2O_2 + C_6H_5.CHO + NH_3$. — Die aus dem salzsauren Salze, durch NH_3, abgeschiedene freie Säure krystallisirt aus Alkohol in warzenförmig vereinigten Nadeln. Schmelzp.: 120°. Sie ist kaum löslich in Wasser, aber ziemlich leicht in Alkohol. Sie verliert, schon über Schwefelsäure, viel Wasser und geht bei 100° völlig in das Anhydrid über.

Anhydrid $C_{15}H_{14}N_2O$. Das salzsaure Salz $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$ bildet seideglänzende Nadeln; es löst sich in heißem Wasser und Alkohol und verliert bei 100° HCl (PLÖCHL). Das freie Anhydrid schmilzt bei 164° und sublimirt unzersetzt.

Benzoylazotid (**Hydrocyanbenzid**) $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5.CH:N.CH(C_6H_5).CN$. *B.* Entsteht, neben mehreren anderen Produkten, wenn blausäurehaltiges Bittermandelöl einige Wochen mit (dem gleichen Volumen) Ammoniak stehen bleibt (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 353) oder rascher, wenn man rohes Bittermandelöl mit trockenem Ammoniakgas bei 100° sättigt und dann Aether und Alkohol zugiebt (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1850, 488). Fällt, neben einem Harze, aus beim Einleiten von Ammoniakgas in mit Alkohol versetztes, rohes Bittermandelöl (ROBSON, *A.* 81, 127). Aus Hydrobenzamid mit Blausäure und Salzsäure. $C_{21}H_{18}N_2 + 2CNH + HCl = C_{23}H_{17}N_3 + NH_4Cl$ (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* 136, 173). In dieser Reaktion wird zunächst blausaures Hydrobenzamid gebildet, das durch die Salzsäure in Bittermandelöl und Phenylaminoessigsäurenitril (s. oben) zerfällt. Diese beiden Spaltungsprodukte treten dann in Wechselwirkung. (PLÖCHL, *B.* 14 1142) $C_7H_6O + C_6H_5.CH(NH_2).CN = C_{15}H_{12}N_2 + H_2O$. Aus Bittermandelöl und Phenylamino-

essigsäurenitril (PLÖCHL). — *D.* Man übergiefst Hydrobenzamid mit Alkohol, giebt Blausäure hinzu und zuletzt Salzsäure (B., R.). — Kleine Krystallkörner. Unlöslich in Wasser, löslich in 300—400 Thln. kochendem Alkohol. Wässerige Säuren wirken nicht ein. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit HCl, in Bittermandelöl und Phenylaminoessigsäure.

Azobenzoyl $C_{22}H_{16}N_2$[($C_{21}H_{15}N_2$ — LAURENT); — $C_{31}H_{25}N_3$ — LIMPRICHT, MÜLLER]. *B.* Blausäurehaltiges Bittermandelöl, mit dem gleichen Volumen koncentrierten Ammoniaks versetzt, bleibt 1 Monat lang stehen. Das Produkt behandelt man mit kochendem Aether, welcher Hydrobenzamid, Benzhydramid und etwas Azobenzoyl aufnimmt. Zurück bleibt ein Gemenge von Benzoylazotid und Azobenzoyl, das man durch Alkohol trennt (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 350). Nach MÜLLER, LIMPRICHT (*A.* 111, 138) behandelt man das Produkt mit kaltem Aether, in welchem sich das Azobenzoyl auflöst, und fällt die Lösung mit Alkohol. $3C_7H_6O + CNH + NH_3 = C_{22}H_{16}N_2 + 3H_2O$ (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* 136, 175). — Weifses Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol. Löslich in 100 Thln. kochendem Alkohol. Nimmt direkt trockenes Salzsäuregas (2 Mol.) auf. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure, in Blausäure, Amarin, und Stilbendiamin $3C_{22}H_{16}N_2 + 6H_2O = 2CNH + C_{21}H_{18}N_2 + C_{14}H_{16}N_2 + CO_2 + 4C_7H_6O$.

Amaron $C_{16}H_{11}N$. *B.* Entsteht, neben Lophin, bei der trockenen Destillation von Benzoylazotid (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 25. 635). Man wäscht das Produkt mit Aether, befreit es hierauf von Lophin durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt es aus Steinöl um. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 233°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol oder Aether. Alkoholisches Kali, wirkt bei Siedehitze, nicht ein.

Benzhydramid $C_{22}H_{18}N_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf blausäurehaltiges Bittermandelöl (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 352). Entsteht auch bei längerer Einwirkung von alkoholischen Cyanammonium auf reines Bittermandelöl (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1850, 487). — *D.* Man sättigt rohes Bittermandelöl bei 100° mit Ammoniakgas und versetzt das Produkt mit Aetheralkohol. Die nach einigen Tagen ausgeschiedene krystallinische Masse wird mit Alkohol ausgekocht, wobei Benzoylazotid zurückbleibt. Die alkoholische Lösung setzt, beim Erkalten, Krystalle von Benzhydramid ab, die man mit Aetheralkohol wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt (LAURENT, GERHARDT). — Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, weniger in Alkohol. Bleibt beim Kochen mit Salzsäure unverändert. Schmilzt ohne Zersetzung.

Verbindung $C_{15}H_{13}N_3$. *B.* Man löst 1 Mol. Diacetonitril (1 Thl.) in (4 Thln.) Eisessig, giebt $1^1/_2$ Mol. Benzaldehyd und dann allmählich etwas über 1 Mol. rauch. HCl hinzu und lässt einige Tage stehen (MEYER, *J. pr.* [2] 52, 101). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Benzol.

Benzylidenbenzoacetodinitril $C_{16}H_{10}N_2$. *B.* Aus Benzoacetodinitril, gelöst in Eisessig, mit Benzaldehyd und rauch. HCl (M., *J. pr.* [2] 52, 107). — Blättchen (aus Weingeist). Schmilzt gegen 260°. Kaum löslich in Aether, wenig in Alkohol.

Benzyliden-p-Toluacetodinitril $C_{17}H_{14}N_2$. *B.* Aus Toluacetodinitril, gelöst in Eisessig, mit Benzaldehyd und HCl (M., *J. pr.* [2] 52, 113). — Rhombische Krystalle. Schmilzt, gegen 215°, unter Zersetzung.

Verbindung $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Siehe Bd. II, S. 1867.

Bittermandelöl und Aldehyd- und Acetonamin. **Benzalaminoacetal** $C_{13}H_{19}NO_2 = C_6H_5.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen von 2 Thln. Aminoacetal mit 1,5 Thln. Benzaldehyd (E. FISCHER, *B.* 26, 467; POMERANZ, *M.* 14, 116; 15, 300). — Oel. Siedep.: 156° (kor.) bei 12 mm (FISCHER), 220° bei 150 mm (FRITSCH, *B.* 26, 421). Mischbar mit Alkohol und Aether. Wird von Natronlauge, beim Kochen, nicht verändert. Verd. H_2SO_4 spaltet Benzaldehyd ab. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Isochinolin.

Benzylidenchloralammoniak $C_9H_8Cl_3NO = C_6H_5.CH:N.CH(OH).CCl_3$. *B.* Beim Mischen äquivalenter Mengen Bittermandelöl und trockenem Chloralammoniak (R. SCHIFF, *B.* 11, 2166). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 130°. Wird von verdünnten Säuren leicht zersetzt. Langsamer wirken Wasser und Alkohol bei Siedehitze ein. Eine alkoholische Lösung von Phenylsenföl erzeugt sofort Bittermandelöl, Chloral und Phenylthioharnstoff.

Nitrobenzaldiacetonamin $C_{13}H_{16}N_2O_3 = \begin{matrix} NH.C(CH_3)_2.CH_2 \\ C_6H_4(NO_2).CH\ .\ CH_2\ .\ CO \end{matrix}$. a. o-Nitroderivat. *B.* Bei 5stündigem Kochen von 1 Thl. Diacetonaminoxalat mit 5 Thln. Alkohol und 1 Thl. o-Nitrobenzaldehyd (ANTRICK, *A.* 227, 374). Man löst das ausgeschie-

dene Salz in verdünnter Salzsäure, übersättigt mit KHO und schüttelt mit Aether aus. — Dickflüssig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol. — $C_{13}H_{16}N_2O_3.HCl$. Säulenförmige Prismen (aus kaltem Wasser). Zersetzt sich bei 200°. — $(C_{13}H_{16}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Hellrothe Krystalle. Schmilzt, bei 193°, unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_{13}H_{16}N_2O_3)_2.C_2H_2O_4$ (bei 100°). Kleine Krystalle. Zersetzt sich bei 190°. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

b. m-Nitroderivat $C_{13}H_{16}N_2O_3$. *B.* Wie die analoge o-Nitroverbindung (ANTRICK, *A.* 227, 376). — Dickflüssig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. — $C_{13}H_{16}N_2O_3.HCl$ (bei 100°). Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $(C_{13}H_{16}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Feine, spitze Nadeln (aus ganz verdünnter Salzsäure). Schmilzt bei 230° unter Zersetzung. — Das in kaltem Wasser fast unlösliche Oxalat zersetzt sich bei 200°; löst sich wenig in siedendem Alkohol.

c. p-Nitroderivat. *B.* Durch 8stündiges Kochen von 10 Thln. Diacetonaminoxalat mit 40 Thln. Alkohol und 8 Thln. p-Nitrobenzaldehyd (ANTRICK, *A.* 227, 379). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 142,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in CS_2, fast unlöslich in Ligroïn. — $C_{13}H_{16}N_2O_3.HCl + H_2O$. Spitze Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei, bräunt sich bei 200° und schmilzt bei 206° unter Verkohlung. — $(C_{13}H_{16}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Flache Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 218° unter Zersetzung. — Das Oxalat ist in Alkohol fast unlöslich und wenig löslich in heifsem Wasser.

Benzaldehyd, Aceton und Harnstoff. a. Verbindung $C_{19}H_{24}N_6O_4$ (?). *B.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{25}H_{30}N_6O_5$, beim Kochen eines äquivalenten Gemisches aus Benzaldehyd, Aceton und Harnstoff mit wenig absol. Alkohol (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 404). — Unlösliches Pulver. Schmelzp.: 186—187°.

b. **Verbindung** $C_{25}H_{30}N_6O_5$. *B.* Findet sich im Filtrat von der Darstellung der Verbindung $C_{19}H_{24}N_6O_4$ (BIGINELLI). — Pulver. Schmilzt, bei 182—183°, unter Zersetzung.

c. **Verbindung** $C_{27}H_{30}N_6O_4$. *B.* Bei 2monatlichem Stehen eines äquivalenten Gemisches aus Benzaldehyd, Harnstoff und Aceton, gelöst in absol. Alkohol, mit Zusatz von 2—3 Tropfen konc. HCl (BIGINELLI). Man behandelt die ausgeschiedene Masse mit Alkohol und verdunstet die filtrirte Lösung. — Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. $C_2H_6O_2$, in Nadeln. Schmilzt, bei 270°, unter Zersetzung. Beständig gegen Alkalien, wird von verd. Säuren, in der Wärme, zersetzt.

Hydrazinderivate des Benzaldehyds. **Benzalazin** $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5.CH\langle{N \atop N}\rangle CH.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer verd., wässerigen Lösung von Hydrazinsulfat mit Benzaldehyd (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 44). Man trocknet den gebildeten Niederschlag an der Luft und krystallisirt ihn dann aus Alkohol (von 90%). Benzalhydrazin $NH_2.N:CH.C_6H_5$ zerfällt, an feuchter Luft, rasch in Benzalazin und N_2H_4 (CURTIUS, PFLUG, *J. pr.* [2] 44, 537). Beim Behandeln der Verbindung $C_{28}H_{28}N_4$ (s. Dibenzylhydrazin) mit konc. HCl (CURTIUS, QUEDENFELD, *B.* 28, 2347). $C_{28}H_{28}N_4 + HCl = C_{14}H_{12}N_2 + [NH(CH_2.C_6H_5)]_2.HCl$. — Lange, hellgelbe, glänzende Prismen. Schmelzp.: 93°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird durch Kochen mit verd. Säuren in Hydrazin und Benzaldehyd zerlegt. Zerfällt, beim Sieden, glatt in Stickstoff und Stilben. Wird, in alkoholischer Lösung, von Natriumamalgam zu s-Dibenzylhydrazin $C_{14}H_{16}N_2$ reducirt, mit Natrium (aus Alkohol) entsteht aber Benzylamin. — $C_{14}H_{12}N_2.2HBr$. *B.* Beim Auflösen von Tetrabenzalazin in Aceton (C., Q.). — Krystallinischer Niederschlag.

Tetrabrombenzalazin $C_{14}H_{12}Br_4N_2 = C_6H_5.CHBr.NBr.NBr.CHBr.C_6H_5$. *B.* Aus Benzalazin, gelöst in $CHCl_3$, und Brom (CURTIUS, QUEDENFELDT, *B.* 28, 2347). — Orangerothe Krystallkörner. Schmelzp.: 134°. Zerfällt. beim Auflösen in Aceton, in bromwasserstoffsaures Benzalazin und Bromaceton.

o-Nitrobenzalazin $C_{14}H_{10}N_4O_4 = C_6H_4(NO_2).CH\langle{N \atop N}\rangle CH.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus Hydrazinsulfat und o-Nitrobenzaldehyd (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 49). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 181°. Schwer löslich in heifsem Alkohol.

Benzalaminoguanidin $C_8H_{10}N_4 = C_6H_5.CH:N.NH.C(:NH).NH_2$. *B.* Man versetzt die Lösung eines Aminoguanidinsalzes mit Benzaldehyd und dann mit überschüssiger konc. Kalilauge (THIELE, *A.* 270, 35). — Silberglänzende, dünne Blättchen (aus Benzol + absol. Alkohol). Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in (kochendem) Benzol, sehr leicht in Alkohol. — Starke Base; die Salze entstehen schon beim Schütteln von Aminoguanidinsalzen mit Benzaldehyd. — $C_8H_{10}N_4.HCl + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich

in Wasser und Alkohol. — $(C_8H_{10}N_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 208°. — $C_8H_{10}N_4.HCl.AuCl_3$. Rothgelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 194°. — Nitrit $C_8H_{10}N_4.HNO_2$. Blätter (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 137°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{10}N_4.HNO_3$. Körner. Schmelzp.: 158°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzyliden-2,4,6-Trinitro-m-Aethoxyphenylhydrazon $C_{15}H_{13}N_5O_7 = C_2H_5O.C_6H(NO_2)_3.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Aufkochen einer essigsauren Lösung von 2,4,6-Trinitro-3-Hydrazinophenoläthyläther mit Benzaldehyd (PURGOTTI, *G.* 25 [2] 503). — Goldgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 228°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

Benzylidenbenzolsulfonsäurehydrazid $C_{13}H_{12}N_2SO_2 = C_6H_5.SO_2.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Man verreibt 30 g Kaliumbenzolsulfonsäurenitramid mit 20 g Zinkstaub, übergiefst das Gemisch mit 200 ccm Wasser und fügt, unter Eiskühlung, allmählich 10 ccm Eisessig hinzu. Nach 2 Stunden filtrirt man, übersättigt das Filtrat mit HCl, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Benzaldehyd (HINSBERG, *B.* 27, 600). — Nädelchen. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Benzalformylhydrazin $C_8H_8N_2O = CHO.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus (1 Mol.) Formylhydrazid und (1 Mol.) Benzaldehyd (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 181). — Glänzende Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 134°.

Acetylbenzalhydrazin $C_9H_{10}N_2O = CH_3.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von Acetylhydrazin mit (1 Mol.) Benzaldehyd (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 185). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

Benzylidencyanessigsäurehydrazid $C_{10}H_9N_3O = CN.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 174,5° (ROTHENBURG, *B.* 27, 687).

Benzalphenylglycinylhydrazin $C_{15}H_{15}N_3O = C_6H_5.NH.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176° (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 448).

Benzalaceturylhydrazin $C_{11}H_{13}N_3O_2 = CH_3.CO.NH.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von (1 Mol.) Aceturhydrazid mit (1 Mol.) Benzaldehyd, in wässeriger Lösung (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 444). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 198°.

Hippurylbenzalhydrazin $C_{16}H_{15}N_3O_2 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Hippurhydrazid, gelöst in Wasser, mit Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 246). — Silberglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{16}H_{14}N_2O_3$. *B.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Hippurazid mit (etwas mehr als 1 Mol.) Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 270). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol).

Benzalbenzoylhydrazin $C_{14}H_{12}N_2O = C_6H_5.CH:N.NH.C_7H_5O$. *B.* Beim Schütteln von (1 Mol.) Benzhydrazid, gelöst in Wasser, mit (1 Mol.) Benzaldehyd (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 301). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Zerfällt, mit Zinkstaub und Eisessig, in Benzamid und Benzylamin.

Benzalnitrobenzoylhydrazin $C_{14}H_{11}N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).CO.NH.N:CH.C_6H_5$.

a. o-Derivat. *B.* Beim Erwärmen von o-Nitrobenzoylhydrazin, gelöst in Alkohol. mit Benzaldehyd (CURTIUS, TRACHMANN, *J. pr.* [2] 51, 172). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in kaltem Wasser.

b. m-Derivat. *B.* Wie das o-Derivat (CURTIUS, TRACHMANN, *J. pr.* [2] 51, 172). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°. Leichter löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, als das o-Nitroderivat.

c. p-Derivat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 247° (CURTIUS, TRACHMANN, *J. pr.* [2] 51, 173).

m-Nitrobenzalbenzoylhydrazon $C_{14}H_{11}N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).CH:N.NH.CO.C_6H_5$. Prismen. Schmelzp.: 192° (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 303). Sehr schwer löslich.

Benzal-m-Aminobenzoylhydrazin $C_{14}H_{13}N_3O = NH_2.C_6H_4.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus m-Aminobenzhydrazid, gelöst in Wasser, und Benzaldehyd (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 242). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 180°.

Benzalhydrazincarbonsäureäthylester $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Hydrazincarbonester mit Benzaldehyd (THIELE, LACHMANN, *A.* 288, 293). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 135—136°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in verd. Essigsäure, sehr leicht in verd.

Kalilauge, unlösltch in kaltem Wasser. — $K.C_{10}H_{11}N_2O_2$. Leicht löslich in Holzgeist. Wird durch Wasser zersetzt.

Dibenzalcarbohydrazid $C_{15}H_{14}N_4O = CO(NH.N:CH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln der wässerigen Lösung von Carbohydrazid mit Benzaldehyd (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] 52, 471). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 198°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Benzalbishydrazicarbonyl $C_9H_8N_4O_2 = C_6H_5.CH\left\langle\begin{matrix}N.CO.NH\\ N.CO.NH\end{matrix}\right.$. *B.* Bei eintägigem Stehen, unter Umschütteln, der mit Benzaldehyd versetzten Lösung von Bishydrazicarbonyl in Wasser (CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] 52, 485). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 253°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser.

Benzalsemicarbazid $C_8H_9N_3O = C_6H_5.CH:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Aus Semicarbazid und Benzaldehyd (THIELE, *A.* 270, 34; CURTIUS, HEIDENREICH, *J. pr.* [2] 52, 466). — *D.* Man versetzt eine Lösung von 15 g Hydrazinsulfat und 5,5 g Soda in 100 ccm Wasser mit 8,8 g KCNO, säuert nach 12 Stunden mit verd. Schwefelsäure an und filtrirt. Das Filtrat schüttelt man mit Benzaldehyd (THIELE, STANGE, *B.* 27, 32). — Blättchen oder Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt gegen 214°, unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in (kochendem) Wasser. Leicht löslich in Alkohol.

Benzylidenmethylthiosemicarbazid $C_9H_{11}N_3S = NH(CH_3).CS.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Methylthiosemicarbazid und Benzaldehyd (PULVERMACHER, *B.* 27, 623). — Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzpunkt: 160°.

Benzylidenallylthiosemicarbazid $C_{11}H_{13}N_3S = NH(C_3H_5).CS.NH.N:CH.C_6H_5$. Seideglänzende Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 124—125° (HEMPEL, *B.* 27, 626). Unlöslich in Aether.

Benzylidenphenylthiosemicarbazid $C_{14}H_{13}N_3S = NH(C_6H_5).CS.NH.N:CH.C_6H_5$, Stäbchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 191° (PULVERMACHER, *B.* 27, 616). Unlöslich in Aether und Ligroïn.

Nitrobenzalsemicarbazon $C_8H_8N_4O_3 = NH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.NO_2$.

a. o-Derivat. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid mit einer alkoholischen Lösung von o-Nitrobenz- aldehyd (THIELE, STANGE, *A.* 283, 25). — Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, bei 256°, unter Zersetzung. Schwer löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w. Löslich in heifser Natronlauge mit rother Farbe.

b. m-Derivat. Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 246° (THIELE, STANGE).

c. p-Derivat $C_8H_8N_4O_3 + 2H_2O$. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 221° (THIELE, STANGE).

m-Nitrobenzylidenallylthiosemicarbazid $C_{11}H_{12}N_4SO_2 = NH(C_3H_5).CS.NH.N:CH.C_6H_4(NO_2)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 163° (HEMPEL, *B.* 27, 626). Sehr schwer löslich.

m-Nitrobenzylidenphenylthiosemicarbazid $C_{14}H_{12}N_4SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.N:CH.C_6H_4(NO_2)$. Gelbe, rhombische Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 193—194° (PULVERMACHER, *B.* 27, 617). Unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol, schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$, leicht in siedendem Aceton.

Benzalglykolylhydrazid $C_9H_{10}N_2O_2 = OH.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Glykolylhydrazid mit Benzaldehyd (und Wasser) (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 367).

Benzalbenzylglykolylhydrazid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.CH_2.O.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Benzylglykolylhydrazid mit Benzaldehyd (und Wasser) (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 365). — Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 95°.

Dibenzaloxalhydrazin $C_{16}H_{14}N_4O_2 = C_6H_5.CH:N.NH.C_2O_2.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von (1 Mol.) Oxalhydrazid, gelöst in Wasser, mit (2 Mol.) Benzaldehyd (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 195). — Blättchen. Schmilzt nicht bei 250°. Unlöslich in Wasser, äufserst schwer löslich in Alkohol.

Benzalmalonylhydrazin $C_{17}H_{16}N_4O_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CO.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen auf 100° von Malonylhydrazid mit Benzaldehyd (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 188). — Schwer lösliche Nädelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 226°.

Dibenzalsuccinylhydrazin $C_{18}H_{18}N_4O_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen auf 100° von Succinylhydrazid mit Benzaldehyd (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 191). — Perlmutterglänzende Blätter.

Benzylidenweinsäurehydrazid $C_{18}H_{18}N_4O_4 = \frac{OH.CH.CO.NH.N:CH.C_6H_5}{OH.CH.CO.NH.N.CH.C_6H_5}$. *B.* Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von Weinsäurehydrazid mit Benzaldehyd (ROTHENBURG, *B.* 26, 2058). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in Alkohol.

Benzaloxybenzoylhydrazin $C_{14}H_{12}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CO.NH.N:CH.C_6H_5$. a. o-Oxyderivat. *B.* Aus o-Oxybenzhydrazid, gelöst in Wasser, und Benzaldehyd (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 239). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 230°.

b. m-Oxyderivat. Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 205° (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 235).

c. p-Oxyderivat. Kryställchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 218° (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 237).

Benzylidenaminophtalimid $C_{15}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4<\frac{C(:N.N:CH.C_6H_5)}{CO}>O$. *B.* Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von Phtalhydrazid mit Benzaldehyd (ROTHENBURG, *B.* 27, 691). — Schmilzt nicht bei 250°. Unlöslich.

Benzalhydrazinessigsäure $C_9H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.CH:N.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Schütteln gleicher Mol. Benzaldehyd und Hydrazinessigsäure in schwach alkalischer Lösung (CURTIUS, *B.* 23, 3030). — Seideglänzende Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzpunkt: 156,5°. Schwer löslich in Wasser und in heifsem Aether, leicht in heifsem Alkohol.

Benzalhydrazinisobuttersäure $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH:N.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$. *B.* Man übergiefst 1 Thl. Carbonamidhydrazoisobutyronitril $(CH_3)_2.C(CN).NH.NH.CO.NH_2$ mit 7 Thln. rauch. HCl, verdünnt, nach zweitägigem Stehen, mit $^1/_3$ Vol. Wasser, kocht auf, engt stark ein, giebt dann überschüssiges Natriumacetat hinzu und schüttelt mit 1 Mol. Benzaldehyd (THIELE, HEUSER, *A.* 290, 15). Nach 12stündigem Stehen wird mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung mit NH_3 geschüttelt und der ammoniakalische Auszug durch Essigsäure gefällt. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird, durch Wasserdampf, in Benzaldehyd und Hydrazinisobuttersäure zerlegt. — Ag.Ā. Niederschlag.

Benzylidenhydrazinbenzoësäure $C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_4.CO_2H$ siehe Bd. II, S. 1289.

Hydroxylaminderivate des Benzaldehyds. **Benzaldoxim** $C_7H_7NO = C_6H_5.CH:N.OH$. α-anti-Derivat $\begin{matrix}H.C.C_6H_5\\ N.OH\end{matrix}$. *B.* Man versetzt Benzaldehyd mit überschüssiger Natronlauge (von 20—25%) und trägt allmählichsalzsaures Hydroxylamin ein. Ist alles Oel verschwunden, so lässt man erkalten, löst einen etwa gebildeten Niederschlag in Wasser, schüttelt mit Aether aus und fällt die wässerige Lösung durch CO_2 (PETRACZEK, *B.* 15, 2785; 16, 824; BECKMANN, *B.* 20, 2766; *B.* 23, 1684). Entsteht auch aus Thiobenzaldehyd und Hydroxylamin (LACH, *B.* 16, 1786). Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Erwärmen von Bis-Nitrosylbenzyl $(C_6H_5.CH_2)_2(NO)_2$ mit verd. Natron (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 356). Beim Zusammenreiben von trocknem Hydrobenzamid mit salzsaurem Hydroxylamin (LACHOWICZ, *B.* 22, 2888). Eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat fällt sofort ein Natriumsalz (Unterschied und Trennung von β-Benzaldoxim). — Schmelzp.: 35°; Siedep.: 117,5° (i. D.) bei 14 mm (BOURGEOIS, DAMBMANN, *B.* 26, 2858). Siedep.: 118 bis 119° bei 10 mm; 123—124° bei 14 mm; 138—139° bei 21 mm; 152—153° bei 53 mm (LUXMOORE, *Soc.* 69, 178). Siedep.: 118° bei 5 mm; spec. Gew. = 1,1111 bei 20°/4°; Brechungsquotient n_D = 1,5908 (TRAPESONZJANZ, *B.* 26, 1432; BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 218). Zerfällt, bei der Destillation, unter Bildung von Benzamid und Benzoësäure. Wenig löslich in Wasser, leicht in Kalilauge, Alkohol und Aether. N_2H_4 erzeugt Benzylidenhydrazin $C_7H_8N_2$. Wird von Natriumamalgam, in essigsaurer Lösung, zu Benzylamin reducirt. Beim Erwärmen mit verd. HCl entstehen Benzaldehyd und Benzonitril (HANTZSCH, LUCAS, *B.* 28, 746). Wird durch Salzsäuregas oder Pyroschwefelsäure in β-Benzaldoxim umgewandelt. Essigsäureanhydrid liefert, in der Kälte, ein Acetylderivat, beim Erwärmen entsteht Benzonitril (LACH, *B.* 17, 1570). Beim Einleiten von trocknem Chlor in die ätherische Lösung entsteht Benzhydroximsäurechlorid $C_7H_6Cl.NO$. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht Benzylidenphenylhydrazon $C_6H_5.CH:N_2H.C_6H_5$ (MINUNNI, CABERTI, *G.* 21, 142). Beim Behandeln des Natriumsalzes des Diisonitraminbenzylcyanids mit Säure (TRAUBE, *B.* 28, 1797). Beim Eintragen von PCl_5 in eine ätherische Lösung von α-Benzaldoxim bei —15° und nachherige Destillation mit Wasser entstehen Benzoësäure, Benzaldehyd, NH_3, NH_3O, Anilin und wenig Ameisensäure. Es ist also zunächst einerseits eine Spaltung in Benzonitril und Wasser erfolgt, andrerseits aber Umwandlung (zu einem kleinen Theile) in Formanilid. Mit PCl_3 entsteht ebenso der Körper C_7H_6NCl. — $Na.C_7H_6NO + H_2O$. Wird durch Fällen von Benzaldoxim mit einer Lösung von Natrium-

(in absolutem Alkohol) in glänzenden Blättchen erhalten (P., *B.* 16, 825; Goldschmidt, Röder, *B.* 28, 2013). Leicht löslich in Wasser. Giebt mit den Salzen schwerer Metalle Niederschläge. Liefert mit Natriumdisulfit das Salz $C_7H_7NS_2O_6.Na_2$ (s. S. 20). — Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas, unterhalb 0° in eine ätherische Lösung fällt das bei 103—105° schmelzende Hydrochlorid aus (Luxmoore). Dasselbe geht, beim Umkrystallisiren, in das β-Hydrochlorid über. Mit HFl, HBr oder H_2SO_4 entstehen aber, selbst unter 0°, nur Salze des β-Benzaldoxims.

Methyläther C_8H_9NO. a. O-Derivat $C_6H_5.CH:N.OCH_3$. *D.* Man kocht einige Stunden lang 8 g α-Benzaldoxim mit einer Lösung von 1,5 g Natrium in Alkohol und 10 g Methyljodid, destillirt dann den Alkohol ab und fällt den Rückstand mit Wasser. (Petraczek, *B.* 16, 827). — Fruchtartig riechendes Oel. Siedep.: 190—192°. Leichter als Wasser und darin sehr wenig löslich. Zerfällt, bei mehrtägigem Stehen mit mäfsig koncentrirter Salzsäure, in Bittermandelöl und salzsaures Methylhydroxylamin.

b. N-Derivat $C_6H_5.\overbrace{CH\ .\ N}^{O}.CH_3$. Das Hydrobromid entsteht bei 2stündigem Erhitzen auf 85°, im Rohr, von α-Benzaldoxim mit CH_3Br und Methylalkohol (Luxmoore). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 45—49°. Wandelt sich, beim Liegen, in das isomere Syn-Derivat um. Wird schon durch Wasser zerlegt. HJ erzeugt Methylamin. — $C_7H_6NO.HBr$. Schmelzp.: 67—67,5°. Sehr leicht löslich in Holzgeist. Wird theilweise schon durch Wasser, vollständiger durch Kochen mit verd. HCl, zerlegt in Benzaldehyd und β-Methylhydroxylamin.

Aethyläther $C_9H_{11}NO = C_6H_5.CH:N.OC_2H_5$. Aetherisch riechendes Oel. Siedep.: 207,5—209° (Petraczek). Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* 16, 218. Wird von HCl in Bittermandelöl, NH_3 und Hydroxylamin zerlegt.

Propyläther $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.CH:N.OC_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 225—226° (Petraczek).

Isobutyläther $C_{11}H_{15}NO = C_7H_6N.OCH_2.CH(CH_3)_2$. Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 237—239° (Petraczek).

Allyläther $C_{10}H_{11}NO = C_7H_6N.OC_3H_5$. Höchst unangenehm riechendes Oel. Destillirt unzersetzt (Petraczek).

α-Benzaldoxim-2,4-Dinitrophenyläther $C_{13}H_9N_3O_5 = C_6H_5.CH:N.O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Chlor-2,4-Dinitrobenzol in (1 Mol.) Antibenzaldoxim + (1 Mol.) Natriumäthylat (Werner, *B.* 27, 1655). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—140°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

Benzyläther $C_{14}H_{13}NO = C_7H_6N.OCH_2.C_6H_5$. a-Modifikation. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von α-Benzaldoximnatrium mit Benzylchlorid (Beckmann, *B.* 22, 435). — Oel. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in koncentrirter Salzsäure. Mit konc. HCl entstehen salzsaures α-Benzylhydroxylamin und die β-Modifikation des Benzyläthers. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140°, Benzylchlorid, Benzoësäure und Salmiak. Beim Erhitzen mit konc. HJ entstehen NH_4J und Benzyljodid (B., *B.* 22, 1534).

b-Modifikation. *B.* Entsteht, neben salzsaurem Benzylhydroxylamin, beim Stehen von (10 g) der a-Modifikation mit (5 Thln.) konc. HCl und mit HCl-Gas gesättigtem Alkohol (Werner, Buss, *B.* 28, 1278). Man verdunstet die vom ausgeschiedenen, salzsauren Benzylhydroxylamin abfiltrirte, alkoholische Lösung. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 29°.

Acetat $C_9H_9NO_2 = C_7H_6N.O.C_2H_3O$. *B.* Aus α-Benzaldoxim und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (Hantzsch, *B.* 24, 37). Siehe β-Benzaldoximacetat. — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt bei 14—16° (Luxmoore). Liefert mit Alkalien α-Benzaldoxim. Salzsäuregas spaltet in Essigsäure und Benzonitril (Minunni, *G.* 22 [2] 178).

Carbanilidobenzaldoxim $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von (1 Mol.) α-Benzaldoxim in Benzol mit (1 Mol.) Phenylcarbonimid (Goldschmidt, *B.* 22, 3101). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135 bis 136°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2, Diphenylharnstoff und Benzonitril. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entstehen Benzaldoxim und Phenylcarbamidsäureäthylester. Beim Kochen mit wässerigem Kali entstehen Benzaldoxim und Anilin.

Carbo-p-Toluidobenzaldoxim $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH:N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 121° (Goldschmidt, Zanoli, *B.* 25, 2586).

Benzaldoximessigsäure $C_9H_9NO_3 = \frac{C_6H_5 . CH}{CO_2H.CH_2.O.\dot{N}}$. *B.* Bei 7stündigem Erwärmen einer wässerigen Lösung von anti-Benzaldoximkalium mit (1 Mol.) chloressigsaurem Kalium (Hantzsch, Wild, *A.* 289, 305). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 98°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wird, durch Aufkochen, mit HCl nicht verändert. Zerfällt, beim Erwärmen mit Albalien, in Glykolsäure und Benzonitril. Beim Erhitzen mit HJ auf 100° entstehen Benzaldehyd und NH_3. — K.Ā + H_2O. Lange, seideglänzende Prismen. Unlöslich in Alkohol.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_3 = C_9H_8NO_3.C_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 59° (H., W.).

Benzoat $C_{14}H_{11}NO_2 = C_6H_5.CH:N.O.C_7H_5O$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102° (Minunni, Corselli, *G.* 22 [2] 167). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entstehen Benzaldehydphenylhydrazon und Benzoylphenylhydrazin. Wird von Salzsäuregas, selbst in der Kälte, in Benzoësäure und Benzonitril zerlegt (M., *G.* 22 [2] 174).

Syn-β-Benzaldoxim, Isobenzaldoxim $C_6H_5.CH\langle{}^{O}_{\dot{N}H} = \frac{C_6H_5.C.H}{\dot{N}.OH}$. *B.* Aus α-Benzaldoxim und krystallisirter Pyroschwefelsäure (Beckmann, *B.* 20, 2766). Entsteht, neben dem α Derivat, beim Erwärmen von Bis-Nitroxylbenzyl mit verd. Natron (Behrend, König, *A.* 263, 356). — *D.* Man leitet Salzsäuregas, ohne abzukühlen, in die ätherische Lösung des α-Benzaldoxims und zersetzt das gebildete Hydrochlorid durch Sodalösung und Aether (Beckmann, *B.* 22, 432; 23, 1685). — Dünne, glänzende, trimetrische (Fock, *B.* 23, 1686) Tafeln oder Nadeln (aus Aether). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 128 bis 130°. Schwer löslich in Benzol (Unterschied von α-Benzaldoxim). Geht, bei längerem Erhitzen, wieder in α-Benzaldoxim über. Ebenso, und viel rascher, durch Vermischen mit verd. H_2SO_4. Verhält sich gegen N_2O_4, PCl_5 und gegen Phenylhydrazin wie α-Benzaldoxim, mit PCl_3 erfolgt aber glatt Bildung von Benzonitril. Beim Einleiten von trocknem Chlor in die ätherische Lösung entsteht Benzhydroximsäurechlorid C_7H_6ClNO. Liefert, beim Erhitzen mit einem Gemisch aus Eisessig und Essigsäureanhydrid, das mit Salzsäuregas gesättigt ist, Benzonitril und wenig Benzaldehyd. — $Na.C_7H_6NO$. *B.* Beim Eintragen von β-Benzaldoxim in eine gesättigte Lösung von Natrium in Alkohol (B.). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Krystallisirt mit $4H_2O$ (Goldschmidt, Röder, *B.* 28, 2015). — $C_7H_6NO.2HFl$. Schmelzp.: 50—60° (Luxmoore). — $C_7H_7NO.HCl$. Wird durch Einleiten von HCl in eine Lösung von α-Benzaldoxim in wasserfreiem Aether in fettglänzenden Schüppchen gefällt. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 66—67°. — $C_7H_7NO.HBr$. *B.* Aus α-Benzaldoxim, gelöst in $CHCl_3$, und 2 Atomen Brom (Einhorn, Konek, *B.* 26, 625). — Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 80°. — $C_7H_7NO.HJ$. Sehr unbeständig (Luxmoore). — $C_7H_7NO.H_2SO_4$. Aeufserst zerfliefslich (L.).

N-Methyläther $C_8H_9NO = C_6H_5.CH\langle{}^{O}_{\dot{N}.CH_3}$. *B.* Entsteht neben dem O-Methyläther, aus β-Benzaldoxim, CH_3J und Natriummethylat (Goldschmidt, Kjellin, *B.* 24, 2812). Zur Reinigung stellt man die NaJ-Verbindung dar. Beim Liegen des isomeren Anti-Derivates (Luxmoore, *Soc.* 69, 185). — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 82°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Aether, schwer in Ligroïn. Verd. Salzsäure spaltet in der Wärme in Benzaldehyd und β-Methylhydroxylamin. — $C_8H_9NO.NaJ$. Krystallmasse. Schmelzp.: 69 bis 72°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 66—67° (Luxmoore).

Verbindung mit Phenylcarbonimid $C_8H_9NO + C_6H_5.N.CO$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 119° (Goldschmidt, Kjellin, *B.* 28, 2815).

N-Aethyläther $C_9H_{11}NO = C_6H_5.\overline{CH.\,O\,.N}.C_2H_5$. *B.* Aus β-Benzaldoximnatrium und Aethyljodid bei 50—60° (Beckmann, *B.* 22, 1536). — Hellgelbes Oel. Die reine Verbindung liefert, bei der Spaltung durch HJ, bei 200°, nur Aethylamin, aber kein NH_3. — Die NaJ-Verbindung schmilzt bei 67—70° (Goldschmidt, Kjellin, *B.* 24, 2813).

Verbindung mit Phenylcarbonimid $C_9H_{11}NO + C_6H_5.N.CO$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117° (Goldschmidt, Kjellin, *B.* 24, 2815). Schwer löslich in kaltem Aether, Ligroïn und Benzol.

N-Benzyläther $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.\overline{CH.\,O\,.N}.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylchlorid und β Benzaldoximnatrium, in alkoholischer Lösung (Beckmann, *B.* 22, 435). Beim Schütteln von β-Dibenzylhydroxylamin mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (Behrend, Leuchs, *A.* 257, 223). $(C_7H_7)_2.N.OH + O = C_{14}H_{13}NO + H_2O$. Aus (10 g) Dibenzylhydroxylamin, gelöst in wenig kaltem Eisessig, und (4,6 g) $K_2Cr_2O_7$, gelöst in

heifser Essigsäure (von 25%) (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 191). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 81—82°. Mäfsig löslich in Aether. Beim Erhitzen mit konc. Salzsäure entstehen Benzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin. Beim Erhitzen mit konc. HJ entsteht Benzylamin (BEHREND, *B.* 22, 1534). Liefert, bei der Reduktion, Tetrabenzylhydrazin $C_{28}H_{28}N_2$. Verbindet sich, in der Kälte, direkt mit Phenylcarbonimid; in der Wärme entsteht Phenylbenzylharnstoff. Wird durch freie Säuren nicht verändert, während Säureanhydride, Säurechloride, PCl_5, $POCl_3$ u. s. w., bei Ausschluss von Feuchtigkeit, Umlagerung in Benzylbenzamid, resp. dessen Derivate bewirken (BECKMANN, *B.* 26, 2272). Beim Behandeln mit Acetylchlorid und Aether und Einwirkung der Luftfeuchtigkeit entsteht α-Acetyl-β-Benzylhydroxylamin; Benzoylchlorid wirkt ebenso. — $C_{14}H_{13}NO.HCl$. Schmelzp.: 146—148°.

Verbindung mit Phenylcarbonimid $C_{21}H_{18}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.NH.CH.C_6H_5 \\ O\ \ CO\ \ N.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus β-Benzaldoxim-n-Benzyläther und Phenylcarbonimid, gelöst in kaltem Benzol (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2748). — Nädelchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Wird, beim Kochen mit Natronlauge oder verd. Salzsäure, nicht verändert. Beim Erhitzen mit konc. Salzsäure, im Rohr, entstehen Anilin, Benzaldehyd und CO_2. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° entsteht Benzylidenanilin. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natriumäthylat in CO_2 und Phenylbenzylbenzenylamidin.

N-Nitrobenzyläther $C_{14}H_{12}N_2O_3$. a. m-Nitroderivat $C_6H_5.\overset{O}{CH\ .\ N}.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Stehen von Nitro-β-Benzaldoximbenzyläther mit Natriumäthylat (BECKMANN, *A.* 265, 244). — Hellgelbe, seideglänzende, lange Nadeln. Schmelzp.: 114—115°. Fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether.

b. p-Derivat. *B.* Aus β-p-Nitrobenzylhydroxylaminhydrochlorid, gelöst in Alkohol, Benzaldehyd und $NaHCO_3$ (BEHREND, KÖNIG, *B.* 23, 2751; *A.* 263, 199). Entsteht, neben β-p-Nitrobenzaldoximbenzyläther, bei der Oxydation von β-Benzyl-p-Nitrobenzylhydroxylamin mit rothem Blutlaugensalz und Alkali (BEHREND, KÖNIG). Beim Stehen von p-Nitro-β-Benzaldoximbenzyläther mit Natriumäthylat (BEHREND, *A.* 265, 239). — Krystallisirt, aus der Lösung in möglichst wenig heifsem absol. Alkohol, in Nadeln, die bei 113,5—114,5° schmelzen, aus kalter alkoholischer Lösung in Blättchen vom Schmelzp.: 105—107°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Aether und Ligroïn. Bei der Oxydation durch rothes Blutlaugensalz + Natron entstehen Benzyliso-p-Nitrobenzaldoxim und p-Nitrobenzylisobenzaldoxim.

Isobenzaldoximessigsäure $C_9H_9NO_3 = C_6H_5.\overset{\ulcorner O \urcorner}{CH.N}.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus syn-Benzaldoximkalium mit chloressigsaurem Kali (HANTZSCH, WILD, *A.* 289, 307). — Lange Nadeln. Schmilzt, bei 183°, unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser. Zerfällt, beim Aufkochen mit HCl, in Benzaldehyd und Amidoxylessigsäure. HJ spaltet in Benzaldehyd und Glycin.

Acetat $C_9H_9NO_2 = C_7H_6NO.C_2H_3O$. *B.* Aus β-Benzaldoxim und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (HANTZSCH, *B.* 24, 38). — Sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, ziemlich schwer in Aether. Beim Erwärmen mit NH_3 entsteht β-Benzaldoxim. Mit Na_2CO_3 entsteht Benzonitril. Wird durch gasförmige HCl, durch Acetylchlorid oder Brom sofort in α-Benzaldoximacetat umgewandelt.

Carbanilidobenzaldoxim $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$ (?). a-Derivat. *B.* Man versetzt eine auf +5° gekühlte Lösung von (1 Mol.) β-Benzaldoxim in (12—14 Thln.) Aether mit (1 Mol.) Phenylcarbonimid, gelöst in wenig Aether (BECKMANN, *B.* 23, 3321). — Mikroskopische Täfelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 74—75°. Schwer löslich in Aether, Ligroïn und Benzol. Verd. Natronlauge spaltet in β-Benzaldoxim, Anilin, wenig Diphenylharnstoff und CO_2, dabei entsteht kein Benzonitril. Geht, beim Erwärmen mit Benzol, in das b-Derivat über. Wird von Salzsäuregas in das isomere Derivat des α-Benzaldoxims (Schmelzp.: 135°) umgewandelt.

b-Derivat. *B.* Aus β-Benzaldoxim, gelöst in Aether und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3112). Beim Erwärmen des a-Derivats mit Benzol (BECKMANN, *B.* 23, 3323). — Täfelchen (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 94°. Geht, in Benzollösung, durch HCl-Gas in α-Carbanilidobenzaldoxim (Schmelzp.: 135°) über. Wird durch verd. Natronlauge rasch zerlegt in wenig β-Benzaldoxim, Anilin, Carbanilid und Benzonitril.

Carbo-p-Toluidobenzaldoxim $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH:N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Kleine Krystalle. Schmilzt, unter Schäumen, bei 74—76° (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25,

2586). Geht, beim Umkrystallisiren aus Aether, in einen bei 88—89° schmelzenden Körper über.

Azobenzenylhyperoxyd, Diphenylglyoximhyperoxyd $C_{14}H_{12}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH:N.O \\ C_6H_5.CH:N.O \end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von *α*- oder *β*-Benzaldoxim durch rothes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung oder durch N_2O_4 (BECKMANN, *B.* 52, 1589). — *D.* Man leitet in eine ätherische Lösung von *α*- oder *β*-Benzaldoxim N_2O_4 ein, bis sich der entstandene Niederschlag nicht weiter vermehrt (B.). — Mikroskopische Rechtecke (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und in Alkalien, schwer löslich in Eisessig, Benzol, Phenol u. s. w., leichter in $CHCl_3$. Geht, in warmem $CHCl_3$ oder Benzol gelöst, rasch in Dibenzenylazoxim $C_{14}H_{10}N_2O$ über. Schwefelammonium erzeugt, in der Wärme, *α*-Benzaldoxim. Wird von N_2O_4 zu der Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O_2$ (s. Benzildioxim) oxydirt.

Bis-Nitrosylbenzyl, Di-Nitrosotoluol $C_{14}H_{14}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.NO \\ C_6H_5.CH_2.NO \end{matrix}$ (?). *B.* Entsteht, neben *α*-Benzaldoxim und einem Körper $C_{14}H_{13}N_2O$, beim Schütteln einer, mit Aether überschichteten, wässerigen Lösung von (10 g) *β*-Benzylhydroxylaminhydrochlorid, der 10 g kryst. Soda und (17—18 g) Eisessig zugesetzt sind, mit einer wässerigen Lösung von (6,2 g) $K_2Cr_2O_7$ (BEHREND, KÖNIG, *B.* 23, 1774; *A.* 263, 210). Man filtrirt die ätherische Schicht und wäscht den Filterrückstand mit wenig Aether. Entsteht auch beim Erwärmen von *β*-Nitrobenzylhydroxylamin mit Eisessig (B., K.). — Monokline (FOCK, *A.* 263, 212) Prismen oder Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 128—130°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, leicht in $CHCl_3$. Unlöslich in Alkalien. Geht, beim Aufbewahren, beim Lösen in verd. Natronlauge oder beim Kochen mit Alkohol, in *α*- und *β*-Benzaldoxim über. Mit Natriumäthylat und Benzylchlorid entsteht *β*-Benzaldoximbenzyläther. Wird beim Kochen mit verd. Säuren nicht verändert. Zeigt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion.

Benzylidenphenylazoxim $C_{13}H_{11}NO = C_6H_5.\overbrace{CH\ .\ N}^{O}.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd (BAMBERGER, *B.* 27, 1556). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108,5—109°.

Chlorbenzaldoxim $C_7H_6ClNO = C_6H_4Cl.CH:N.OH$. 1. ***o-Chlorderivat.*** a. Syn-*α*-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem Anti-Derivat, beim Stehen von Bisnitrosyl-o-Chlorbenzyl $C_{14}H_{12}Cl_2N_2O$ mit überschüssiger Natronlauge (von 10%) (BEHREND, NISSEN, *A.* 269, 400). Man verdünnt die filtrirte Lösung mit Wasser, so dass auf 1 Thl. (des gelösten) Oxims 200 Thle. H_2O kommen, und leitet CO_2 ein, wodurch das Syn-Derivat gefällt wird. — Feine Nädelchen. Schmilzt bei 98—102°, dabei in das Anti-Derivat übergehend. In Wasser schwerer löslich als das Anti-Derivat. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Geht, beim Lösen in säurehaltigem Wasser, in das Anti-Derivat über. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein unbeständiges Acetylderivat, aus dem Alkalien o-Chlorbenzonitril abspalten.

b. Anti-*β*-Derivat. Dicke, monokline (MILCH, *A.* 260, 56) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75—76° (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 56). Löslich in 1000 Thln. kalten Wassers (BEHREND, NISSEN, *A.* 269, 400).

Acetat $C_9H_8ClNO_2 = C_7H_5ClNO.C_2H_3O$. Spiefse (aus Wasser). Schmelzp.: 80—85° (DOLLFUS, *B.* 25, 1923).

o-Chlorbenzyl-iso-o-Chlorbenzaldoxim $C_{14}H_{11}Cl_2NO = C_6H_4Cl.CH_2.N\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown CH.C_6H_4Cl\end{matrix}$. *B.* Durch Behandeln von o-Dichlorbenzylhydroxylamin $(C_6H_4Cl.CH_2)_2.N.OH$ mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig (BEHREND, NISSEN, *A.* 269, 396). — Lange Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 98—99°. Wird durch Kochen mit konc. HCl zerlegt in o-Chlorbenzaldehyd und o-Chlorbenzylhydroxylamin.

Bisnitrosyl-o-Chlorbenzyl $C_{14}H_{12}Cl_2N_2O_2 = (C_6H_4Cl.CH_2.NO)_2$. *B.* Man versetzt eine ätherische Lösung von *β*-o-Chlorbenzylhydroxylamin mit etwas Eisessig und dann mit einer Spur rother, rauch. HNO_3 (BEHREND, NISSEN, *A.* 269, 398). — Nadeln. Schmelzpunkt: 115,5—117°. Sehr schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Löst sich allmählich in Natronlauge unter Bildung zweier isomerer o-Chlorbenzaldoxime.

2. ***m-Chlorderivat.*** a. *α*-Derivat. *B.* Aus m-Chlorbenzaldehyd und NH_3O (ERDMANN, SCHWECHTEN). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°.

b. *β*-Derivat. *B.* Das Hydrochlorid fällt aus beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des *α*-Oxims (E., SCHW.). — Lange, glänzende Prismen (aus verd.

Alkohol). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 115—116°, dabei in das α-Oxim übergehend.

3. ***p-Derivat.*** a. α-Derivat. *B.* Aus p-Chlorbenzaldehyd und NH_3 (ERDMANN, SCHWECHTEN, *A.* 260, 63). — Schmelzp.: 106—107°. Sehr leicht löslich in Aether.

b. β-Derivat. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des α-Derivates (E., SCHW.). — Breite, flache Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 140°, dabei in das α-Oxim übergehend.

Benzhydroximsäurechlorid $C_7H_6ClNO = \begin{matrix} C_6H_5.C.Cl \\ \ddot{N}.OH \end{matrix}$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlor in eine gekühlte Lösung von Anti- oder Syn-Benzaldoxim in $CHCl_3$, bis die grüne Farbe in Gelb übergegangen ist (WERNER, BUSS, *B.* 27, 2197). — Prismen. Schmelzp.: 48°. Trocknes Ammoniak erzeugt Benzenylamidoxim. Liefert, in ätherischer Lösung, mit Dipropylamin Dipropylaminoxim, mit Silberbenzoat, Dibenzhydroximsäure, mit Soda oder $AgNO_3$: Benzyldioximhyperoxyd.

Dichlorbenzaldoxim $C_7H_5Cl_2NO = C_6H_3Cl_2.CH:N.OH$. 1. ***2,4-Dichlorderivat.*** Lange Nadeln. Schmelzp.: 136—137° (E., SCHW.). Wird durch Salzsäuregas nicht in ein β-Derivat umgewandelt.

2. ***2,5-Derivat.*** Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 124—125° (E., SCHW.). Das Hydrochlorid ist in Aether sehr leicht löslich. Wird durch HCl nicht isomerisirt.

3. ***3,4-Dichlorderivat.*** Das α-Oxim bildet mikroskopische Prismen, die bei 114—115° schmelzen. Salzsäuregas, in seine ätherische Lösung geleitet, fällt salzsaures β-Oxim. Das freie β-Oxim, rasch erhitzt, schmilzt oberhalb 120°, dabei in das α-Oxim übergehend.

Brombenzaldoxim $C_7H_6BrNO = C_6H_4Br.CH:N.OH$. 1. ***o-Bromderivat.*** Nadeln. Schmelzp.: 102° (V. MEYER, *B.* 25, 2188).

2. ***m-Bromderivat.*** Lange, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 71,5° (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* 284, 143).

3. ***p-Bromderivat.*** a. Anti-Derivat. Blättchen. Schmelzp.: 110—111° (HANTZSCH, *Ph. Ch.* 13, 520).

b. Syn-Derivat. Schmelzp.: 128°. — Das **Acetat** schmilzt bei 91—92° (H.).

α-p-Jodbenzaldoxim $C_7H_6J.NO = C_6H_4J.CH:N.OH$. Schmelzp.: 122° (H.).

Nitrobenzaldoxim $C_7H_6N_2O_3 = CH_2(NO).C_6H_4(NO_2) = C_6H_4(NO_2).CH:N.OH$.

1. ***o-Nitrobenzaldoxim.*** a. α-, Anti-Derivat $\begin{matrix} C_6H_4(NO_2).CH \\ HO.\ddot{N} \end{matrix}$. *B.* Das Diazochlorid $C_7H_5ClN_4O_3$ entsteht beim Behandeln von o-Nitro-p-Aminophenylessigsäure mit salpetriger Säure und Salzsäure (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 826). $NH_2.C_6H_3(NO_2).CH_2.CO_2H + 2HNO_2 + HCl = C_7H_5ClN_4O_3 + CO_2 + 3H_2O$. Dieses Diazochlorid liefert, beim Kochen mit absolutem Alkohol, Nitrobenzaldoxim. Man übergiefst o-Nitrobenzaldehyd mit (etwas mehr als 2 Mol.) Natronlauge, fügt (1 Mol.) salzsaures Hydroxylamin hinzu, löst das etwa ausgefällte Natriumsalz in Wasser und fällt mit HCl (GABRIEL, *B.* 15, 3060; 16, 520). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, weniger in heifsem Ligroïn und CS_2. Löslich in Alkalien. Schmeckt süfs, stechend. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 160°, in NH_3 und Nitrobenzoësäure. $C_7H_6N_2O_3 + H_2O = NH_3 + C_7H_5(NO_2)O_2$. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, o-Nitrobenzaldehyd; ebenso wirkt $KMnO_4$. Beim Kochen mit Eisenoxydsulfatlösung verläuft die Oxydation nach der Gleichung: $2C_7H_6N_2O_3 + O_2 = 2C_7H_5(NO_2)O + H_2O + N_2O$ (G., M., *B.* 14, 2336). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht o-Nitrobenzonitril. Wird von Schwefelammonium zu o-Aminobenzaldoxim reducirt.

Methyläther $C_8H_8N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH:N.OCH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Thln. o-Nitrobenzaldoxim mit 1,2 Thln. KOH, 2,5 Thln. Holzgeist und 8 Thln. Methyljodid auf 100° (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 2337). Beim Behandeln einer absol. ätherischen Lösung des entsprechenden Syn-Derivats mit trocknem HCl-Gas (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2103). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 58°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwierig löslich in heifsem Wasser. Unlöslich in Alkalien. Wird von Eisenchlorid nicht oxydirt; mit $KMnO_4$ entsteht o-Nitrobenzoësäure (GABRIEL, *B.* 15, 3058). Wird von rauchender Salzsäure bei 150° zerlegt in CH_3Cl, NH_3 und o-Nitrobenzoësäure.

Phenylcarbonimidoderivat $C_{14}H_{11}N_3O_4 = \begin{matrix} C_6H_4(NO_2).CH \\ C_6H_5.NH.CO.O.\ddot{N} \end{matrix}$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 88° (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2100).

p-Tolylcarbonimidoderivat $C_{15}H_{13}N_3O_4 = \begin{matrix} C_6H_4(NO_2).CH \\ CH_3.C_6H_4.NH.CO.O.\ddot{N} \end{matrix}$. Nädelchen. Schmelzp.: 139° (G., R.).

b. *β*-, Syn-Derivat $\begin{matrix} C_6H_4(NO_2).CH \\ \ddot{N}\,OH \end{matrix}$. *B.* Das Hydrochlorid scheidet sich aus beim Einleiten von HCl-Gas in die absol. ätherische Lösung Antiderivates (Goldschmidt, Rietschoten, *B.* 26, 2101). Man zerlegt den Niederschlag durch Eintragen in Sodalösung und krystallisirt das Gemenge der beiden gefällten Aldoxime wiederholt aus warmem Benzol um. Zuerst scheidet sich das Syn-Derivat aus. — Säulen. Schmelzp.: 136°. Geht, beim Kochen mit Benzol, in das Antialdoxim über.

Methyläther $C_8H_8N_2O_3$. a. O-Methyläther $\begin{matrix} C_6H_4(NO_2).CH \\ \ddot{N}.OCH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz des Nitrobenzsynaldoxims, beim Kochen mit CH_3J (und Aether) (Goldschmidt, Rietschoten). — Oel. Geht, beim Behandeln der ätherischen Lösung mit HCl-Gas, in den O-Methyläther des Nitrobenzantialdoxims über.

b. N-Methyläther $C_6H_4(NO_2).CH\,.\,N.CH_3$ (CH und N durch O verbunden). *B.* Aus o-Nitrobenzsynaldoxim mit Natriummethylat und Holzgeist, in der Kälte (Goldschmidt, Rietschoten). — Gelbe Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 92°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Phenylcarbonimidoderivat $C_{14}H_{11}N_3O_4 = \begin{matrix} C_6H_4(NO_2).CH \\ \ddot{N}.O.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. Gelbe Prismen. Schmilzt, unter heftiger Zersetzung, bei 91° (Goldschmidt, Rietschoten). Sehr schwer löslich in Aether.

p-Tolylcarbonimidoderivat $C_{15}H_{13}N_3O_4 = \begin{matrix} C_6H_4(NO_2).CH \\ \ddot{N}.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$. Gelbe Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 93° (Goldschmidt, Rietschoten).

Nitrobenzhydroximsäurechlorid $C_7H_5ClN_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CCl:N.OH$. a. o-Nitroderivat. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung von o-Nitrobenzaldoxim (Werner, *B.* 27, 2847). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 92—94°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Mit alkoholischem NH_3 entsteht o-Nitrobenzenylamidoxim.

b. m-Nitroderivat. *B.* Aus m-Nitrobenzaldoxim und Chlor, wie das o-Derivat (Werner, *B.* 27, 2847). — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. ***m-Nitrobenzaldoxim.*** a. *α*-Antiderivat. *B.* Beim Erwärmen des m-Nitrodiazoderivates $Cl.N_2.C_6H_3(NO_2).CH:N.OH$ mit 40 Thln. Alkohol (Gabriel, *B.* 15, 838). Aus m-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin (Gabriel, *B.* 15, 3060). Beim Erwärmen von 3,1²-Dinitrostyrol mit H_2SO_4 (Friedländer, Lazarus, *A.* 229, 234). — Lange, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, $CHCl_3$ und Alkalien, schwach in CS_2. Liefert mit Chromsäuregemisch m-Nitrobenzaldehyd. — $Na.C_7H_5N_2O_3 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag (Goldschmidt, Röder, *B.* 28, 2015).

Methyläther $C_8H_8N_2O_3 = C_7H_5N_2O_3.CH_3$. *D.* Man digerirt ein Gemisch aus 1 g m-Nitrobenzaldoxim, 0,8 g KOH, 1 g CH_3J und 4 g Holzgeist 1 Stunde lang im Rohr bei 100° (Gabriel, *B.* 15, 3061). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 63—63,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., etwas weniger leicht in Ligroïn. Wird von konc. Salzsäure bei 130—140° nicht angegriffen, aber bei 160—170° in CH_3Cl, NH_3 und m-Nitrobenzoësäure zerlegt.

2,4-Dinitrophenyläther $C_{13}H_8N_4O_7 = C_6H_4(NO_2).CH:N.O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus m-Nitrobenzaldoxim, Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Natriumäthylat (Werner, *B.* 27, 1656). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 188°. Unlöslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Benzol.

Carbanilido-m-Nitrobenzantialdoxim $C_{14}H_{11}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. a. *α*-Derivat. *B.* Aus m-Nitrobenzaldoxim, gelöst in Aether, und Phenylcarbonimid (Goldschmidt, *B.* 23, 2171). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Kochen mit Alkohol oder Benzol oder beim Behandeln mit trocknem HCl-Gas, in das *β*-Derivat über.

b. *β*-Derivat. *B.* Aus dem *α*-Derivat, beim Kochen mit Alkohol oder Benzol, oder beim Behandeln der ätherischen Lösung mit HCl-Gas (Goldschmidt, Rietschoten, *B.* 26, 2097). Bei kurzem Kochen von m-Nitrobenzaldoxim, gelöst in Benzol, mit Phenylcarbonimid (G., R.). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 139°.

Tolylcarbonimido-m-Nitrobenzaldoxim $C_{15}H_{13}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH:N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. a. o-Tolylderivat. Gelbliche Krystalle. Schmilzt, bei 138°, unter Zersetzung (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN).

b. p-Tolylderivat. α-Derivat. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von m-Nitrobenzantialdoxim mit p-Tolylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN). — Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmilzt gegen 96°, erstarrt bei höherer Temperatur und schmilzt dann wieder bei ca. 185°.

β-Derivat. *B.* Aus dem α-Derivat, beim Kochen mit Alkohol oder Benzol, oder beim Behandeln der ätherischen Lösung mit HCl-Gas (G., R.). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 132°.

Benzoat $C_{14}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH:N.O.C_7H_5O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 161° (MINUNNI, CORSELLI, *G.* 22 [2] 171).

b. β-, Syn-Derivat $\begin{matrix}C_6H_4(NO_2).CH\\ \ddot{N}.OH\end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung von α-m-Nitrobenzaldoxim (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2170). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 116—118°. — $Na.C_7H_5N_2O_3 + 2H_2O$. Hellgelber Niederschlag (GOLDSCHMIDT, RÖDER, *B.* 28, 2016).

Methyläther $C_8H_8N_2O_3$. a. O-Derivat $\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)CH\\ \ddot{N}.OCH_3\end{matrix}$. *B.* Man lässt β-m-Nitrobenzaldoximsilber einige Stunden mit Aether und CH_3J stehen (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2172). — Monokline(?) Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 72° (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2809).

b. N-Derivat $C_6H_4(NO_2).CH\left\langle\begin{matrix}N.CH_3\\ \dot{O}\end{matrix}\right.$. *B.* **Man lässt eine Lösung von** β-m-Nitrobenzaldoxim in Holzgeist 24 Stunden mit Natriummethylat und CH_3J stehen und destillirt hierauf im Dampfstrom. Den Rückstand macht man alkalisch und schüttelt ihn dann mit Aether aus (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2171). — Kleine, gelbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 117°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether. — $C_8H_8N_2O_3$ + NaJ. Grofse, gelbe Tafeln. Schmelzp.: 180—185° (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2809). Leicht löslich in Alkohol. Wird durch heifses Wasser, durch Aether und Benzol zersetzt.

Die Verbindung mit Phenylcarbonimid schmilzt bei 139° (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2816).

N-Aethyläther $C_9H_{10}N_2O_3 = NO_2.C_6H_4.CH\left\langle\begin{matrix}O\\ \dot{N}.C_2H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Aus β-m-Nitrobenzaldoxim, C_2H_5J und $C_2H_5.ONa$ (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2810). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 97°. 1 Thl. löst sich bei 20° in 90 Thln. Wasser. Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, schwerer in Aether und Ligroïn. Beim Kochen mit konc. HCl wird β-Aethylhydroxylamin $C_2H_5.NH.OH$ abgespalten.

Verbindung mit Phenylcarbonimid $C_{16}H_{15}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH\left\langle\begin{matrix}O\\ \dot{N}.C_2H_5\end{matrix}\right.$ + $C_6H_5.N.CO$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2816). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

N-Benzyläther $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH\left\langle\begin{matrix}N.CH_2.C_6H_5\\ \dot{O}\end{matrix}\right.$. Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2174). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Das **Acetat** schmilzt bei 75° (HANTZSCH, *Ph. Ch.* 13, 525).

Verbindung mit Phenylcarbonimid $C_{21}H_{17}N_3O_4 = C_{14}H_{12}N_2O_3 + C_6H_5.N.CO$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159° (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2816). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol.

Carbanilido-m-Nitrobenzaldoxim $C_{14}H_{11}N_3O_4 = \begin{matrix}C_6H_4(NO_2).CH\\ \ddot{N}.O.CO.NH.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus β-m-Nitrobenzaldoxim, gelöst in Aether, und Phenylcarbimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2171). — Mikroskopische Nädelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 75°. Schwer löslich in Aether. Unbeständig.

p-Tolylcarbonimino-m-Nitrobenzsynaldoxim $C_{15}H_{13}N_3O_4 = \begin{matrix}C_6H_4(NO_2).CH\\ \ddot{N}.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$. Gelbe Nädelchen. Schmilzt, bei 181°, unter Zersetzung (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2099).

3. ***p-Nitroderivat.*** α-Derivat. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2000). Beim Erwärmen von p-Nitrophenyl-α-Nitroakrylsäure-

ester $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2.C_2H_5$ oder 4,1²-Dinitrostyrol mit Vitriolöl auf 110° und Eingiefsen der Lösung in Wasser (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 213). Entsteht, neben dem *β*-Derivat, beim Erwärmen von feingepulvertem Bis-Nitrosylp-Nitrobenzyl $[C_6H_4(NO)_2.CH_2.NO-]_2$ mit verd. Natron oder beim Kochen desselben Körpers mit Alkohol (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 348). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 128,5—129°. Wenig löslich in Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether. Wird von Schwefelammonium zu Aminobenzaldoxim reducirt.

Methyläther $C_8H_8N_2O_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.OCH_3$. *B.* Aus *α*-p-Nitrobenzaldoxim mit CH_3J, Natriummethylat und Holzgeist (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2548). Aus *β*-p-Nitrobenzaldoxim-O-Methyläther, beim Erwärmen mit einer Lösung von Jod in CS_2. — Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 101°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in kaltem Alkohol, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol, sehr leicht in Aether.

Aethyläther $C_9H_{10}N_2O_3 = NO_2.C_6H_4.CH:N.OC_2H_5$. Tetragonale Tafeln. Schmelzp.: 107—108° (GOLDSCHMIDT, KJELLIN). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 200° entsteht p-Nitrobenzamid.

Benzyläther $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH:N.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus *α*-p-Nitrobenzaldoxim mit Natriumäthylat und Benzylchlorid in kalter alkoholischer Lösung oder aus p-Nitrobenzaldehyd und *α*-Benzylhydroxylamin (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 353). — Breite glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzzp.: 117,5—118,5°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol. Wird durch Kochen mit verd. Salzsäure nicht verändert.

Carbanilido-*α*-p-Nitrobenzaldoxim $C_{14}H_{11}N_3O_4 = NO_2.C_6H_4.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von (1 Mol.) *α*-p-Nitrobenzaldoxim und (1 Mol.) Phenylcarbonimid in Benzol (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2548). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol, schwerer in Aether.

Tolylcarbonimido-p-Nitrobenzantialdoxim $C_{15}H_{13}N_3O_4 = \begin{matrix} C_6H_4(NO_2).CH \\ CH_3.C_6H_4.NH.CO\ .\ O\ .\ \ddot{N} \end{matrix}$. a. o-Tolylderivat. Gelbliche Nädelchen. Schmilzt gegen 183° (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2096). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. p-Tolylderivat. Gelbliche Nädelchen. Schmelzp.: 154° (G., R.).

c. *β*-Derivat $\begin{matrix} C_6H_4(NO_2).CH \\ \ddot{N}.OH \end{matrix}$. *B.* Aus Bis-Nitrosylnitrobenzyl; siehe das *α*-Derivat (BEHREND, KÖNIG, *A.* 263, 349). Das Hydrochlorid fällt aus beim Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung von *α*-p-Nitrobenzaldoxim (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2550). — Kleine, glänzende Tafeln (aus Essigäther). Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 173—175°, dabei fast vollständig in das *α*-Derivat übergehend. In Aether und in heifsem Wasser schwerer löslich als das *α*-Derivat. Leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol. Salzsäuregas, in die ätherische Lösung geleitet, liefert das Hydrochlorid des *α*-Derivats. Beim Kochen des Acetylderivats mit Soda entsteht p-Nitrobenzoësäure. Beim Behandeln mit Benzylchlorid (+ Natriumäthylat) entstehen Iso-p-Nitrobenzaldoxim-p-Nitrobenzyläther und Benzylisonitrobenzaldoxim. — $C_7H_6N_2O_3.HCl$. Kleine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 116° (G., KJ.).

Methyläther $C_8H_8N_2O_3$. a. O-Methyläther $NO_2.C_6H_4.CH:N.OCH_3$. *B.* Bei mehrstündiger Einwirkung von CH_3J (und Aether) auf frisch gefälltes *β*-p-Nitrobenzaldoximsilber (GOLDSCHMIDT, KJELLIN). — Lanzettförmige Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67—68°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Geht, beim Erhitzen mit etwas Jod (und CS_2), in *α*-p-Nitrobenzaldoximmethyläther über.

b. N-Methyläther $NO_2.C_6H_4.\overbrace{CH.N}^{O}.CH_3$. *B.* Entsteht, neben wenig O-Methyläther, aus *β*-p-Nitrobenzaldoxim, CH_3J, Natriummethylat und Holzgeist (GOLDSCHMIDT, KJELLIN). — Kleine citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in Aether, Ligroïn und Benzol. Beim Kochen mit Salzsäure entstehen p-Nitrobenzaldehyd und $CH_3.NH(OH)$. HJ erzeugt bei 120° Methylamin.

Aethyläther $C_9H_{10}N_2O_3$. a. O-Aethyläther $NO_2.C_6H_4.CH:N.OC_2H_5$. *B.* Aus *β*-p-Nitrobenzaldoximsilber und C_2H_5J (GOLDSCHMIDT, KJELLIN). — Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70—71°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Verhält sich gegen Jod wie der entsprechende Methyläther.

b. N-Aethyläther $NO_2.C_6H_4.\overbrace{CH.N}^{O}.C_2H_5$. *B.* Aus *β*-p-Nitrobenzaldoxim mit C_2H_5J, Alkohol und Natriumäthylat (GOLDSCHMIDT, KJELLIN, *B.* 24, 2553). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119° (G., KJ.); 122—123° (BEHREND, LEUCHS, *A.*

257, 239). Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, fast gar nicht in Ligroïn.

n-Benzyläther $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH\langle{}^{NCH_2.C_6H_5}_{O}$. *B.* Entsteht, neben β-Benzaldoxim-p-Nitrobenzyläther, bei der Oxydation von β-Benzyl-p-Nitrobenzylhydroxylamin mit rothem Blutlaugensalz und Alkali oder aus p-Nitrobenzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin (Behrend, König, *B.* 23, 2750; *A.* 263, 197). — Breite, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Wandelt sich, beim Stehen mit Natriumäthylat, theilweise in Isoβ-Benzaldoxim-p.Nitrobenzyläther um (B., *A.* 265, 239). Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, leicht in p-Nitrobenzaldehyd und β-Benzylhydroxylamin.

Verbindung von p-Nitro-β-Benzaldoximbenzyläther mit β-Benzaldoxim-p-Nitrobenzyläther $C_{14}H_{12}N_2O_3 + C_{14}H_{12}N_2O_3$. Blättchen. Schmelzp.: 93—94° (Behrend, König, *A.* 263, 203). 36 ccm Alkohol (von 90°) lösen bei 0° 0,58 g (B., K., *A.* 271, 93).

n-p-Nitrobenzyläther $C_{14}H_{11}N_3O_5 = C_6H_4(NO_2).CH\langle{}^{N.CH_2.C_6H_4.NO_2}_{O}$. *B.* Aus (20 g) Di-p-Nitrodibenzylhydroxylamin, gelöst in (150 ccm) heifsem Eisessig und (6,5 g) $K_2Cr_2O_7$, gelöst in (65 g) heifser Essigsäure (von 25 %) (Behrend, König, *A.* 263, 191). Aus β-p-Nitrobenzaldoxim mit Benzylchlorid und Natriumäthylat (Behrend, König, *A.* 263, 354). — Hellgelbe, mikroskopische Nädelchen (aus verd. Essigsäure). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Zersetzung, bei 227—228°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig, fast unlöslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure (von 20 %), in β-p-Nitrobenzylhydroxylamin und p-Nitrobenzaldehyd.

p-Nitrobenzaldoximacetat schmilzt bei 75—76° (Hantzsch, *Ph. Ch.* 13, 523).

Carbanilido-β-p-Nitrobenzaldoxim $C_{14}H_{11}N_3O_4 = NO_2.C_6H_4.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von β-p-Nitrobenzaldoxim mit Phenylcarbonimid (Goldschmidt, Kjellin, *B.* 24, 2551). — Citronengelbe Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 94°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Wird von warmem Alkohol zersetzt.

Tolylcarbonimino-p-Nitrobenzsynaldoxim $C_{15}H_{13}N_3O_4 = \begin{matrix} C_6H_4(NO_2).CH \\ N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$. a. o-Tolylderivat. Gelbe, rhombische Tafeln. Schmilzt, gegen 185°, unter Schäumen (Goldschmidt, Rietschoten, *B.* 26, 2096). Sehr schwer löslich in Aether.

b. p-Tolylderivat. Hellgelbe Blättchen. Schmilzt gegen 176°, unter Schäumen (Goldschmidt, Rietschoten). Sehr schwer löslich in Aether.

Bis-Nitrosyl-p-Nitrobenzyl $C_{14}H_{12}N_4O_6 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2(NO)_2$. *B.* Man trägt in (10 ccm) gekühlten Eisessig eine kleine Menge Nitroso-p-Nitrobenzylhydroxylamin $C_6H_4(NO_2).CH_2.N(NO).OH$ ein und fügt eine Spur rother, rauchender Salpetersäure hinzu. Sobald die Reaktion beginnt, trägt man, unter Kühlung, allmählich noch (3 g) Nitrosonitrobenzylhydroxylamin ein, giefst darauf in viel Wasser, filtrirt und wäscht den Filterrückstand mit etwas Alkohol und dann mit Aether aus (Behrend, König, *A.* 263, 347). Entsteht auch bei der freiwilligen Zersetzung von Nitroso-β-p-Nitrobenzylhydroxylamin (B., K.). — Mikroskopische Prismen (aus siedendem Benzol). Schmelzp.: 135—140°. Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Beim Erwärmen mit verd. Natron oder bei anhaltendem Kochen mit Alkohol entstehen α- und β-p-Nitrobenzaldoxim.

Chlornitrobenzaldoxim $C_7H_5ClN_2O_3 = C_6H_3Cl(NO_2).CH:N.OH$. a. 5-Chlor-2-Nitroderivat. Prismatische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112° (Eichengrün, Einhorn, *A.* 262, 139). Leicht löslich.

b. 2-Chlor-5-Nitroderivat. Schmilzt bei 147—148° (Erdmann, *B.* 272, 154). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 5-Nitrosalicylsäure und, beim Kochen mit Soda, das Nitril dieser Säure (V. Meyer, *B.* 26, 1253).

Bromnitrobenzaldoxim $C_7H_5BrN_2O_3 = C_6H_3Br(NO_2).CH:N.OH$. a. ***4-Brom-2-Nitroderivat.*** *B.* Beim Eintragen des Diazochlorids $Cl.N_2.C_6H_3(NO_2).CH:N.OH$ (siehe S. 51) in (10 Thle.) erhitzter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (Gabriel, Meyer, *B.* 14, 827). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 151—153°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in heifsem Benzol.

b. ***4-Brom-3-Nitroderivat.*** Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145—146° (Schöpff, *B.* 24, 3775). Leicht löslich in Alkohol.

c. ***5-Brom-2-Nitroderivat.*** Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113° (Einhorn, Gernsheim, *B.* 284, 145).

p-Nitrobenzhydroximsäurechlorid $C_7H_5ClN_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CCl:N.OH$. *B.* Aus p-Nitrobenzaldoxim und Chlor, wie das o-Derivat (WERNER, *B.* 27, 2847). — Krystallpulver. Schmelzp.: 115—117°. Leicht löslich in Aether, CH_3 und Alkohol, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Ligroïn. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht m-Nitrobenzildioximsuperoxyd.

Cyanbenzaldoxim $C_8H_6N_2O = CN.C_6H_4.CH:N.OH$. a. ***m-Cyanbenzaldoxim.*** Krystallpulver (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 99—101° (REINGLASS, *B.* 24, 2422). Geht, beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid, in m-Phtalonitril über.

b. ***p-Cyanbenzaldoxim.*** α-Derivat. Schmelzp.: 180° (HANTZSCH, *Ph. Ch.* 13, 522). β-Derivat. Schmelzp.: 143—145° (HANTZSCH). — Das Acetat schmilzt bei 122 bis 124° (H.).

Aminobenzaldoxim $C_7H_8N_2O = NH_2.C_6H_4.CH:N.OH$. a. ***o-Aminobenzaldoxim.*** *B.* Beim Erwärmen von o-Nitrobenzaldoxim mit starkem Schwefelammonium (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 2339). — Flache, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 132—133°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Sublimirt langsam, schon auf dem Wasserbade, in glänzenden Nadeln. Liefert, bei der Oxydation mit Eisenchlorid, o-Aminobenzaldehyd.

Methyläther $C_8H_{10}N_2O = NH_2.C_6H_4.CH:N.O.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 0,8 Thln. o-Aminobenzaldoxim mit 1 Thl. KHO, 5 Thln. Holzgeist und 2 Thln. Methyljodid auf 100° (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 2339). — Gelbliches Oel. — $C_8H_{10}N_2O.HCl$. Kurze, schief abgestumpfte Prismen oder rhomboëderartige Krystalle. Schwer löslich in koncentrirter Salzsäure.

Acetylderivat $C_{10}H_{12}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH.NO.CH_3$. *D.* Durch Erhitzen des Methyläthers mit Essigsäureanhydrid (G., M.). — Flache, rektanguläre Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Säuren und Alkalien.

o-Acetaminobenzaldoxim $C_9H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH:N.OH$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 14 g o-Acetaminobenzaldehyd von 200 ccm Alkohol mit einer wässerigen Lösung von 10 g $NH_3O.HCl$ und 7 g NaOH (BISCHLER, *B.* 26, 1891). — Tafeln (aus Alkohol); seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 194°. Schwer löslich in kaltem Aether und Benzol, leicht in heifsem Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

Diacetylderivat $C_{11}H_{12}N_2O_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH:N.O.C_2H_3O$. *B.* Beim Erwärmen von o-Aminobenzaldoxim mit Essigsäureanhydrid (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 2340). — Breite, schief abgestumpfte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127,5—128,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn, kaltem Wasser, Säuren und Alkalien.

b. ***m-Aminobenzaldoxim.*** *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 1 Thl. m-Nitrobenzaldoxim und Natronlauge in eine heifse, mit NH_3 übersättigte, Lösung von 11 Thln. Eisenvitriol (GABRIEL, *B.* 16, 1998). Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Lösung wird mit HCl schwach angesäuert, dann mit NH_3 ammoniakalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Ligroïn, schwach in kaltem, leicht in heifsem Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit Eisenchlorid, die Verbindung $C_{23}H_{17}N_3O$ (s S. 17). — $(C_7H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Orangegelbe Tafeln.

c. ***p-Aminobenzaldoxim.*** *B.* Beim Kochen von p-Nitrobenzaldoxim mit Schwefelammonium (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2001). — Gelbe, platte Krystalle. Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Natronlauge. Löst sich in Säuren; nach einiger Zeit verwandelt sich die Lösung in eine blutrothe Gallerte, oder es scheiden sich dunkelrothe Nadeln ab, und in der Lösung ist Hydroxylamin vorhanden.

Acetylderivat $C_9H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH:N.OH$. *B.* Aus p Acetaminobenzaldehyd und Hydroxylamin (GABRIEL, HERZBERG). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 205—206°.

Nitrosomethyl-o-Nitro-p-Diazobenzolchlorid $C_7H_5ClN_4O_3 = ClN_2.C_6H_3(NO_2).CH:N.OH$. *D.* Zu der Lösung von 1 Thl. Nitroaminophenylessigsäure in 12 Thln. konc., kalter (*B.* 14, 2334) Salzsäure setzt man Isoamylnitrit, schüttelt um, giefst 18 Thle. eines Gemisches von (5 Thln.) Alkohol und (1 Thl.) Salzsäure hinzu und dann (25 Thle.) mit Salzsäure geschüttelten Aethers, bis die anfangs gebildeten 2 Schichten wieder verschwinden. Es setzen sich bald rothe Nadeln des Diazochlorides ab, die man mit Aetheralkohol wäscht (GABRIEL, Rud. MEYER, *B.* 14, 826). — Lange, glänzende, blassrothe Nadeln. Verändert sich nicht bei 60—80°. Explodirt bei stärkerem Erhitzen.

m-Benzaldoximsulfonsäure $C_7H_7NSO_4 = CH(:N.OH).C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus (1 Mol.) m-benzaldehydsulfonsaurem Natrium, (1½ Mol.) $NH_3O.HCl$ und Soda (KAFKA, *B.* 24, 791). — $Na.C_7H_6NSO_4$. Glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

2. Aldehyde C_8H_8O.

1. ***Phenäthylal, α-Toluylsäurealdehyd, Phenylacetaldehyd*** $C_6H_5.CH_2.CHO$. *B.* Beim Glühen von α-toluylsaurem Calcium mit ameisensaurem Calcium (CANNIZZARO, *A.* 119, 254). Beim Behandeln der Aethylbenzolverbindung $C_2H_5.C_6H_5.2CrO_2Cl_2$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 248). Bei der Destillation von Phenyloxyakrylsäure mit verdünnter Schwefelsäure (BAEYER, *B.* 13, 304; vgl. GLASER, *A.* 147, 100). $C_9H_8O_3 = CO_2 + C_8H_8O$. Beim Erhitzen von α-Phenylmilchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° (ERLENMEYER, *B.* 13, 304). $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H = C_8H_8O + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Beim Kochen von Styrolenalkohol mit Schwefelsäure von 20° (ZINCKE, *A.* 216, 301). $C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH) = C_8H_8O + H_2O$. Man versetzt 1 Thl. Phenylchlormilchsäure $C_6H_5.CHCl.CH(OH).CO_2H$ mit 10 Thln. einer wässerigen Kochsalzlösung und $^1/_2$ Thl. Soda und destillirt im Dampfstrome, unter allmählichem Zusatz von $^1/_4$ Thl. Soda (FORRER, *B.* 17, 982). — *D.* Man übergiefst (1 Mol.) Phenylchlor-β-Milchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$ mit dem 5fachen Gewicht Wasser und giebt (2 Mol.) NaOH, gelöst in dem 3fachen Gewicht Wasser, hinzu. Das Gemisch wird zum Kochen erhitzt und dann ($^3/_4$ Mol.) H_2SO_4, verdünnt mit dem 3fachen Gewicht Wasser, hineingegossen. Der gebildete Aldehyd wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und die im Destillat befindliche wässerige Schicht für sich destillirt, um den darin gelösten Aldehyd zu gewinnen. Im nicht flüchtigen Retortenrückstand bleibt Phenylglycerinsäure $C_9H_{10}O_4$ gelöst (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 182). — Bleibt bei —10° flüssig. Siedep.: 193—194°. Spec. Gew. = 1,085 (RADZISZEWSKI, *B.* 9, 372). Mit alkoholischem Kali entsteht Benzoësäure. Liefert beim Schütteln mit Schwefelsäure (von 50%) den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,47—1,50), bei —10° bis —15° entstehen o- und p-Nitrophenylacetaldehyd (FORRER). — $C_8H_8O.NaHSO_3$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol) (RADZISZEWSKI).

Oxim $C_8H_9NO = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CH \\ \ddot{N}.OH \end{matrix}$. Spiefse (aus Aether). Schmelzp.: 97—99° (DOLLFUS, *B.* 25, 1917). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzenylhydrazoximphenyläthyliden $C_{15}H_{14}N_2O = C_6H_5.C\langle\begin{matrix}N.O\\NH\end{matrix}\rangle CH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen am Kühler einer verdünnten alkoholischen Lösung von (17 g) Benzenylamidoxim und (15 g) Phenylacetaldehyd (ZIMMER, *B.* 22, 3141). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 136°. Unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroïn, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. $KMnO_4$ erzeugt Benzenylazoximphenyläthenyl. — $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$. Krystallinisch. Wird durch Wasser zersetzt.

Benzenylazoximphenyläthenyl $C_{15}H_{12}N_2O = C_6H_5.C\langle\begin{matrix}N.O\\N\end{matrix}\rangle C.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation einer verd. heifsen, essigsauren Lösung von (23,8 g) Benzenylhydrazoximphenyläthyliden mit (10,6) $KMnO_4$ (ZIMMER, *B.* 22, 3142). — Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether und Benzol.

Verbindung $C_{24}H_{20}O_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Phenylmilchsäure $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$ mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° (ERLENMEYER, *B.* 13, 304). — Blättchen. Schmelzp.: 102°.

Phenyldichloracetaldehyd $C_8H_6Cl_2O = C_6H_5.CCl_2.CHO$. *B.* Das Hydrochlorid dieses Aldehyds entsteht beim allmählichen Eintragen von 4 Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 20 Thln. Chloral und 100 Thln. Benzol (COMBES, *Bl.* 41, 382). Man giebt zum Produkte Wasser, destillirt die abgehobene Benzolschicht erst aus dem Wasserbade und dann im Vakuum. — Das Hydrochlorid $C_8H_6Cl_2O.HCl$ siedet im Vakuum unzersetzt bei 175 bis 185°. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Bei der Oxydation entsteht Phenyldichloressigsäure. Kalte Kalilauge entzieht HCl und hinterlässt den Aldehyd $C_8H_6Cl_2O$; beim Erwärmen mit Kali wird aber Benzaldehyd gebildet.

p-Nitrophenylacetaldehyd $C_8H_7NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CHO$. *B.* Beim Kochen des Baryumsalzes der p-Nitrophenylchlormilchsäure mit Wasser (LIPP, *B.* 19, 2647). $C_6H_4(NO_2).CHCl.CH(OH).CO_2H = C_8H_7NO_3 + CO_2 + HCl$. — Nadeln. Schmelzp.: 85 bis 86°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser.

2. ***Methylphenmethylal(2), o-Toluylsäurealdehyd*** $CH_3.C_6H_4.CHO$. *B.* Beim Kochen von 1[1]-Chlor-o-Xylol mit Bleinitratlösung (RAYMAN, *Bl.* 27, 498). Bei der Oxydation von o-Xylol durch $CrO_2.Cl_2$ (BORNEMANN, *B.* 17, 1467). — Flüssig. Siedep.: 200°.

Oxim $C_8H_9NO = \begin{matrix} CH_3.C_6H_4.CH \\ HO.\ddot{N} \end{matrix}$. Krystallmasse (aus Aether). Schmelzp.: 48—49°

(DOLLFUS, *B.* 25, 1922). Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Acetat des Oxims $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3.C_6H_4.CH:N.O.CO.CH_3$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 55—56° (DOLLFUS).

3. ***Methylphenmethylal(3), m-Toluylsäurealdehyd*** $CH_3.C_6H_4.CHO$. *B.* Beim Kochen von 1¹-Chlor-m-Xylol mit Bleinitratlösung (GUNDELACH, *Bl.* 26, 44; vgl. GRIMAUX, LAUTH, *Bl.* 7, 233). Durch Behandeln von m-Xylol mit $CrO_2.Cl_2$ (ETARD, *B.* 14, 848; BORNEMANN, *B.* 17, 1464). — Flüssig. Siedep.: 199°. Spec. Gew. = 1,037 bei 0°; = 1,024 bei 22°. Riecht nach Bittermandelöl.

Xylidenanilin $C_{14}H_{13}N = CH_3.C_6H_4.CH:NC_6H_5$. *B.* Aus m-Toluylaldehyd und Anilin (BORNEMANN, *B.* 17, 1468). — Flüssig. Siedep.: 313—314°. Wird von kalten, verdünnten Mineralsäuren (aber nicht von verdünnten organischen Säuren) in Anilin und Toluylaldehyd zerlegt.

Nitrotoluylaldehyd $C_8H_7NO_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CHO$. *B.* Durch Eintröpfeln von (1 Mol.) m-Toluylaldehyd in eine abgekühlte Lösung von (etwas mehr als 1 Mol.) KNO_3 in Vitriolöl (BORNEMANN, *B.* 17, 1473). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, beim Behandeln mit Aceton und verdünnter Natronlauge, m-Methylindigo.

Dinitrotoluylaldehyd $C_8H_6N_2O_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.CHO$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) m-Toluylaldehyd in eine abgekühlte Lösung von (2 Mol.) KNO_3 in Vitriolöl und Erwärmen des Gemisches auf 80—90° (BORNEMANN, *B.* 17, 1473). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 110—112°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und warmem Alkohol.

1¹-Amino-m-Toluylaldehyd $C_8H_9NO = NH_2.CH_2.C_6H_4.CHO$. *B.* Entsteht, neben anderen Verbindungen, aus (10 g) Thionylchlorid und (10 g) m-Xylylendiamin (gelöst in 300 g Aether) (DÜRING, *B.* 28, 602). — Amorphes Pulver. Löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkohol u. s. w. Nicht schmelzbar.

Trithio-m-Toluylaldehyd $C_{24}H_{24}S_3 = (CH_3.C_6H_4.CHS)_3$. a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Einleiten, unter Kühlung, von H_2S in die, mit (1 Vol.) alkoholischer HCl versetzte 5 procentige, Lösung von m-Toluylaldehyd in Alkohol (WÖRNER, *B.* 29, 151). Man krystallisirt das ausgeschiedene Produkt aus Benzol um; beim Erkalten scheidet sich nur das β-Derivat aus. — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 144°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in Alkohol und Aether.

b. β-Derivat. *B.* Siehe das α-Derivat (WÖRNER). Aus dem α-Derivat mit wenig Jod (W.). — Glänzende Nadeln (aus Benzol + Aceton). Krystallisirt, aus Benzol, mit 3 Mol. C_6H_6. Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Alkohol.

4. ***Methylphenmethylal(4), p-Toluylsäurealdehyd*** $CH_3.C_6H_4.CHO$. *B.* Durch Glühen von p-toluylsaurem Calcium mit ameisensaurem Calcium (CANNIZZARO, *A.* 124, 254). Bei der Oxydation von p-Xylol durch CrO_2Cl_2 (BORNEMANN, *B.* 17, 1467). — Flüssig. Siedep.: 204°. Riecht pfefferartig.

Oxim $C_8H_9NO = CH_3.C_6H_4.CH:N.OH$. a. Anti-Derivat. Schmelzp.: 79—80° (HANTZSCH, *Ph. Ch.* 13, 523).

b. Syn-Derivat. Schmelzp.: 108—100°. — Das **Acetat** schmilzt bei 85° (H.).

1¹-Amino-p-Toluylaldehyd $C_8H_9NO = NH_2.CH_2.C_6H_4.CHO$. *B.* Beim Eintragen von (10 g) Thionylanilin, verdünnt mit Aether, in die Lösung von (10 g) p-Xylylendiamin in 250 ccm Aether (DÜRING, *B.* 28, 604). — Flocken. Unlöslich in Wasser.

Trithio-p-Toluylaldehyd $C_{24}H_{24}S_3 = (CH_3.C_6H_4.CHS)_3$. a. α-Derivat. Wie bei dem m-Tolylderivat (WÖRNER, *B.* 29, 152). — Nadeln (aus verd. Aceton). Schmelzp.: 149—150°. Leicht löslich in Aceton, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

b. β-Derivat. *B.* Wie bei β-Trithiobenzaldehyd (WÖRNER). — Glänzende Nadeln (aus heifsem Aceton). Schmelzp.: 180°. Krystallisirt, aus Benzol, mit 3 Mol. C_6H_6. Leicht löslich in Benzol, Aceton und $CHCl_3$, unlöslich in Alkohol.

3. Aldehyde $C_9H_{10}O$.

1. ***Phenpropylal, Hydrozimmtsäurealdehyd*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHO$. *B.* Beim Zerlegen der Propylbenzolverbindung $C_3H_7.C_6H_5.2CrO_2Cl_2$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 254). — Flüssig. Siedep.: 208°. Giebt mit $NaHSO_3$ eine krystallisirte Verbindung.

Oxim $C_9H_{11}NO = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CH_2.CH \\ \ddot{N}.OH \end{matrix}$. Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 93—94,5° (DOLLFUS, *B.* 26, 1971). Essigsäureanhydrid erzeugt Hydrozimmtsäurenitril.

m-Chlorhydrozimmtaldehyd $C_9H_9ClO = C_6H_4Cl.CH_2.CH_2.CHO$. *B.* Bei der Destillation von m-chlorhydrozimmtsaurem Calcium mit überschüssigem ameisensaurem Calcium (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1082). — Oel. Siedet gegen 240°.

Phenyl-$\alpha\beta$-Dichlorpropionaldehyd $C_9H_8Cl_2O = C_6H_5.CHCl.CHCl.CHO$. *B.* Man sättigt eine Lösung von (1 Thl.) Zimmtaldehyd in (3 Thln.) $CHCl_3$ mit Chlor (NAAR, *B.* 24, 247). — Krystallmasse. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt sehr leicht in α-Chlorzimmtaldehyd und HCl.

Phenyldibrompropionaldehyd $C_9H_8Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.COH$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine Lösung von Zimmtaldehyd in CS_2 oder $CHCl_3$ (ZINCKE, HAGEN, *B.* 17, 1814). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 100°, unter Abgabe von HBr. Zerfällt, beim Aufbewahren oder schneller beim Kochen mit Kaliumacetat, in HBr und Phenylbromakroleïn $C_6H_5.C_2HBr.CHO$.

Anilinderivat $C_{15}H_{13}Br_2N = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:N.C_6H_5$. *B.* Aus Cinnamylidenanilin $C_6H_5.CH:CH.CH:N.C_6H_5$ und Brom (SCHIFF, *A.* 239, 384). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 175°.

Pseudocuminidinderivat $C_{18}H_{19}Br_2N = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:N.C_9H_{11}$. *B.* Aus Cinnamylidenpseudocumidin und Brom (SCHIFF, *A.* 239, 384). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 220°.

Naphtylaminderivate $C_{19}H_{15}Br_2N = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:N.C_{10}H_7$. a. α-Derivat. *B.* Aus α-Cinnamylidennaphtylamin und Brom (SCHIFF, *A.* 239, 384). — Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 154°.

b. β-Derivat. Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 191° (SCHIFF).

Benzhydrylaminderivat $C_{22}H_{19}Br_2N = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:N.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Cinnamylidenbenzhydrylamin, gelöst in Eisessig, und Brom (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2170). Nadeln. Zersetzt sich bei 170—180°. Schwer löslich in Eisessig.

p-Aminophenolderivat $C_{15}H_{13}Br_2NO = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:N.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Cinnamyliden-p-Aminophenol, gelöst in Eisessig, und Brom (HÄGELE, *B.* 25, 2754). — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 287°. Schwer löslich in Alkohol.

2. ***Phenmethoäthylal, Hydratropaaldehyd*** $C_6H_5.CH(CH_3).CHO$. *B.* Entsteht, neben Acetophenon, bei der Oxydation von Isopropylbenzol mit CrO_2Cl_2 (MILLER, ROHDE, *B.* 24, 1359). — Oel. Siedep.: 203—204° (i. D.) bei 716 mm.

3. ***1,3-Dimethylbenzaldehyd(4)*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CHO$. *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Alkohols (HINRICHSEN, *B.* 21, 3085). — Erstarrt bei —40° und schmilzt dann bei —9 bis —8°; Siedep.: 215—216° (H., *B.* 22, 121). Wird von HNO_3 zu Xylylsäure oxydirt.

4. ***1,3-Dimethylphenmethylal(5)*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CHO$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Mesitylen in CS_2 mit CrO_2Cl_2 (ETARD, *Bl.* 42, 287). — Flüssig. Siedep.: 220—222°.

4. Aldehyde $C_{10}H_{12}O$.

1. ***Phen-1²-Methopropylal, α-Methylhydrozimmtaldehyd*** $C_6H_5.CH_2.CH.(CH_3).CHO$. *B.* Bei der Destillation von α-methylhydrozimmtsaurem Calcium mit überschüssigem ameisensauren Calcium (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1080; ERRERA, *G.* 21, 78). — Oel. Siedepunkt: 226—227°.

2. ***4-Aethylphenmethylal*** $C_2H_5.C_6H_4.CH_2.CHO$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung des Diäthylbenzols $C_6H_4(C_2H_5)_2.2CrO_2Cl_2$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 255). — Flüssig. Riecht nach Cuminaldehyd. Mit Wasserdämpfen flüchtig; zersetzt sich beim Erhitzen für sich auf 220°. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

3. ***Methylphen-4¹-Methoäthylal, p-Methylhydratropasäurealdehyd*** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3).CHO$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_{10}H_{14}.2CrO_2Cl_2$ (aus Camphercymol) mit Wasser (RICHTER, SCHÜCHNER, *B.* 17, 1932; ERRERA, *G.* 19, 531; MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1075). — Flüssig. Siedep.: 222—223°; spec. Gew. = 0,9941 bei 13°. Riecht pfefferminzartig. — $C_{10}H_{12}O.NaHSO_3$. Perlmutterglänzende Blättchen.

4. ***4-Methoäthylphenmethylal, p-Cuminaldehyd, Cuminol*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CHO$. *V.* Neben Cymol, im Römischkümmelöle (durch Destillation der Samen von Cuminum Cyminum bereitet) (GEBHARDT, CAHOURS, *B.* 38, 70). Neben Cymol, im flüchtigen Oele des Wasserschierlings (Cicuta virosa) (TRAPP, *A.* 108, 386). — *B.* Beim Kochen von p-Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ mit Bleinitrat und Wasser (ERRERA, *G.* 14, 278). — *D.* Man destillirt Römischkümmelöl, bis der Siedepunkt auf 190° gestiegen ist, und schüttelt dann

den Rückstand mit koncentrirter Natriumdisulfitlösung. Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag ab, presst ihn aus und zerlegt ihn durch Destillation mit Sodalösung oder verdünnter Schwefelsäure (KRAUT, *A.* 92, 67). — Flüssig. Riecht nach Kümmelöl. Siedep.: 237°. Spec. Gew. = 0,9832 bei 0°; = 0,9727 bei 13,4° (KOPP, *A.* 94, 317). Siedep.: 103,5° bei 10 mm; 110,2° bei 13,68 mm; 126° bei 19,24 mm; 134,4° bei 42,22 mm; 141,4° bei 57,1 mm; 232° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemperatur und Druck*, 86). Wird von verdünnter Salpetersäure zu Cuminsäure, von Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt. Geht, auf geschmolzenes Aetzkali getropft, unter Wasserstoffentwickelung in Cuminsäure über. Wird durch KCN in polymeres Cuminoïn umgewandelt. Beim Einleiten von trockenem Chlor in Cuminol scheint Chlorcuminol $C_6H_3Cl(C_3H_7).CHO$ zu entstehen (GERHARDT, CAHOURS). P_2O_5 wirkt heftig auf Cuminol ein und verharzt es; bei wiederholtem Destilliren über Chlorzink geht Cuminol in Cymol über (LUGININ, *Z.* 1867, 351). Bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, entsteht Hydrocuminoïn $C_{20}H_{26}O_2$ und mit Sn und HCl Desoxycuminoïn. Mit H_2S und alkoholischer HCl entsteht, bei —15°, nur *α*-Trithiocuminaldehyd. Beim Erhitzen mit *α*-Toluylsäure und Natriumacetat auf 250° wird Isobutylstilben $C_{17}H_{18}$ gebildet.

Cuminol und Natrium. Trägt man Natrium in eine Lösung von Cuminol in Toluol ein, so bildet sich ein Gemisch von Cuminolnatrium und Natriumcuminalkoholat, neben einem Oele (Bicuminyl $C_{20}H_{22}O_2$?). $2C_{10}H_{12}O + 2Na = C_{10}H_{11}O.Na + C_{10}H_{13}.ONa$. Behandelt man das Produkt mit Wasser, so resultiren Cuminol, Cuminalkohol und Natron (CHURCH, *A.* 128, 300). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Cuminollösung bildet sich ein indifferenter Körper $C_{16}H_{18}O_2$, der aus Alkohol in großen Nadeln krystallisirt. Beim Befeuchten mit reiner Schwefelsäure giebt er eine violettblaue Farbenreaktion (CLAUS, *A.* 137, 104).

Cuminolkalium $C_{11}H_{11}O.K$. *B.* Beim Behandeln von Cuminol mit festem Aetzkali; beim Erwärmen von Cuminol mit Kalium, wobei eine heftige Reaktion eintritt (GERHARDT, CAHOURS). — Gelatinöse Masse. Zerfällt mit Wasser sofort in Cuminol und Aetzkali. — Bei der Einwirkung von Cuminylchlorid $C_{14}H_{11}O.Cl$ auf Cuminolkalium entsteht ein schweres Oel, Bicuminyl $(C_{10}H_{11}O)_2$, das oberhalb 300° unter Zersetzung siedet. Bei gelindem Erwärmen mit wenig Kali zerfällt es in Cuminsäure und Cuminol. $(C_{10}H_{11}O)_2 + KHO = C_{10}H_{11}O_2K + C_{10}H_{12}O$. — Auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid oder Benzoylchlorid auf Cuminolkalium entsteht wesentlich Bicuminyl (CHIOZZA, *A.* 84, 102).

Cuminol und Alkalidisulfide (BERTAGNINI, *A.* 85, 275). $C_{10}H_{12}O.NaHSO_3 + H_2O$. Nadeln. Unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Alkalisulfitlösungen. Löst sich in Wasser, die Lösung ist sehr unbeständig.

Cuminolglykose $C_{10}H_{12}O.C_6H_{12}O_6$. Darstellung und Verhalten wie bei Benzaldehydglykose (S. 7) (SCHIFF, *A.* 244, 22).

Cumylenthymoläther $C_{30}H_{38}O_2 = C_9H_{11}.CH(O.C_{10}H_{13})_2$. *B.* Aus Cumylenchlorid $C_{10}H_{12}Cl_2$ (aus Cuminol und PCl_5), Thymol und Aetzkali (ENGELHARDT, LATCHINOW, *Z.* 1869, 43). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 157°.

Cumylendiacetat $C_{14}H_{18}O_4 = C_9H_{11}.CH(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Aus Cumylenchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CHCl_2$ und Silberacetat (SIEVEKING, *A.* 106, 258). — Krystalle.

Cumylendibenzoat $C_{24}H_{22}O_4 = C_9H_{11}.CH(C_7H_5O_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 88° (TÜTTSCHEW, *A.* 109, 368). Nicht unzersetzt flüchtig.

Nitrocuminol $C_{10}H_{11}NO_3 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHO$. a. o-Derivat. *B.* Beim Behandeln von o-Nitrocumenylakrylsäure $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2H$ mit Chamäleonlösung (EINHORN, HESS, *B.* 17, 2019). — Liefert mit Natronlauge einen blauen Farbstoff.

b. m-Derivat. *B.* Beim Eintropfen von Cuminol in eine stark gekühlte Mischung von 1 Thl. Salpetersäure und 2 Thln. Schwefelsäure (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 76). Man gießt die Lösung in Schnee, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit warmer Sodalösung und krystallisirt ihn aus Alkohol um (WIDMAN, *B.* 15, 167). Beim Behandeln von Aethylcumyläther $C_3H_7.C_6H_4.OC_2H_5$ mit rauchender Salpetersäure (ERRERA, *G.* 14, 285). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 54°. Mit H_2S und HCl-Gas (+ Alkohol) entsteht nur *β*-Trithio-m-Nitrocuminaldehyd.

Trithiocuminaldehyd $C_{30}H_{36}S_3 = (C_3H_7.C_6H_4.CHS)_3$. a. *α*-Derivat. *B.* Beim Sättigen, bei —15°, der mit 30 ccm, auf —15° abgekühlter, alkoholischer HCl versetzten gekühlten Lösung von 5 g Cuminaldehyd in 20 ccm Alkohol (WÖRNER, *B.* 29, 150). — Lange Nadeln (aus 1 Vol. $CHCl_3$ + 1 Vol. Alkohol). Schmelzp.: 165°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Aether.

b. *β*-Derivat. *B.* Beim Versetzen der konc. Lösung des *α*-Derivates in Benzol mit wenig Jod (WÖRNER). — Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Krystallisirt. aus heißem

Benzol, mit 3 Mol. C_6H_6. Schmelzp.: 205°. Schwerer löslich in Alkohol u. s. w., als das α-Derivat.

β-**Trithio-m-Nitrocuminaldehyd** $C_{30}H_{33}N_3S_3O_6 = (C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHS)_3$. *B.* Bei gleichzeitigem Einleiten von H_2S und HCl-Gas in die Lösung von m-Nitrocuminaldehyd in Alkohol (Wörner, *B.* 29, 156). — Nädelchen (aus Aceton). Schmelzp.: 118°. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton, Benzol und $CHCl_3$. Wird durch Jod nicht verändert.

Hydrocuminamid $C_{30}H_{36}N_2 = N_2(C_{10}H_{12})_3$. *B.* Aus Cuminol und Ammoniak (Borodin, *B.* 6, 1253; vgl. Sieveking, *A.* 106, 259). — *D.* Man leitet trockenes Ammoniakgas, unter Druck, in die Lösung von 1 Vol. Cuminol in 1 Vol. absoluten Alkohol und viel absoluten Aether, bringt die Flüssigkeit in ein Kältegemisch zum Krystallisiren und stellt sie dann über H_2SO_4 unter die Luftpumpe (Uebel, *A.* 245, 304). — Nadeln. Schmelzp.: 65°. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Aether. Geht, beim Erhitzen, über in eine isomere Base $C_{30}H_{36}N_2$. Letztere entsteht auch direkt durch Erhitzen von Cuminol mit wässerigem Ammoniak auf 120—130°.

Die Base $C_{30}H_{36}N_2$ krystallisirt aus Alkohol in voluminösen Flocken, aus Benzol in kleinen Warzen. Schmelzp.: gegen 205° (Borodin). Fast unlöslich in Wasser, löslich in 38 Thln. kochenden Alkohols, sehr leicht in Benzol. Das in Wasser schwer lösliche Sulfat krystallisirt in Nadeln, die bei 192° schmelzen.

Diisopropylbenzylidenäthylendiamin $C_{22}H_{28}N_2 = (C_9H_{11}.CH:N)_2.C_2H_4$. *B.* Aus Cuminol und Aethylendiamin bei 120° (Mason, *B.* 20, 270). — Nadeln. Schmelzp.: 63 bis 64°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Wird durch Säuren in seine Komponenten zerlegt.

Cuminoläthylenanilin $C_{24}H_{26}N_2 = C_9H_{11}.CH\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C_2H_4$. *B.* Aus Cuminol und Aethylenanilin $C_2H_4(NH.C_6H_5)_2$ bei 100° (Moos, *B.* 20, 733). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether. Wird durch Säuren in Cuminol und Aethylendiamin gespalten.

Cumin-p-Toluidin $C_{17}H_{19}N = C_3H_7.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von p-Toluidin in eine alkoholische Lösung von Cuminol (Uebel, *A.* 245, 292). — Grofse, glänzende Tafeln. Schmelzp.: 51°.

p-Cuminaminophenol $C_{16}H_{17}NO = C_3H_7.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.OH$. Glänzende trimetrische Tafeln. Schmilzt bei 183° unter Zersetzung (Uebel, *A.* 245, 296).

Cumyliden-6-Aminothymol $C_{20}H_{25}NO = OH.C_6H_2(CH_3, C_3H_7).N:CH.C_6H_4.C_3H_7$. Schmelzp.: 153—154° (Plancher, *G.* 25 [2[391).

p-Isopropylbenzyliden-o-Aminobenzylalkohol $C_{17}H_{19}NO = (CH_3)_2CH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_2.OH$. Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 103° (Paal, Laudenheimer, *B.* 25, 2973). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Cumylendiacetamid $C_{14}H_{20}N_2O_2 = C_9H_{11}.CH(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cuminol mit Acetamid auf 170—180° (Raab, *B.* 8, 1150). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen in verdünnten Säuren, in Cuminol, NH_4Cl und Essigsäure.

Cumindiureïd $C_{12}H_{18}N_4O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH(NH.CO.NH_2)_2$. *B.* Bei zweitägigem Stehen einer Lösung von Cuminol und Harnstoff in verd. Alkohol (Biginelli, *G.* 23 [1] 372). — Krystallpulver. Schmelzp.: 175—176°.

Cumylendibenzamid $C_{24}H_{24}N_2O_2 = C_9H_{11}.CH(NH.C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cuminol mit Benzamid (Raab, *B.* 8, 1150). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 224°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Cuminaldoxim $C_{10}H_{13}NO = C_3H_7.C_6H_4.CH:N.OH$.

a. α-Antiderivat $\begin{matrix}C_3H_7.C_6H_4.CH\\OH.N\end{matrix}$. *B.* Aus Cuminol und Hydroxylaminlösung (Westenberger, *B.* 16, 2994). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 58° (Goldschmidt, *B.* 23, 2175). Destillirt nicht unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Wasser. Wird von Salzsäuregas in Isocuminaldoxim umgewandelt.

Methyläther $C_{11}H_{15}NO = C_3H_7.C_6H_4.CH:N.OCH_3$. *B.* Aus α-Cuminaldoxim, gelöst in Holzgeist, mit Natriummethylat und CH_3J (Goldschmidt, *B.* 23, 2175). — Oel. Siedepunkt: 245—246° bei 705 mm.

Carbanilidoderivat $C_{17}H_{18}N_2O_2 = C_9H_{11}.CH:NO.CO.NH.C_6H_5$. Dicke Prismen. Schmelzp.: 89° (Goldschmidt, Rietschoten, *B.* 26, 2095).

Tolylcarbonimidoderivat $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_9H_{11}.CH.NO.CO..NH.C_6H_4.CH_3$.
1. o-Tolylderivat. Undeutliche Nädelchen. Schmelzp.: 70° (G., R.).
2. p-Tolylderivat. Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° (G., R.).

b. β-, Syn-Isoderivat $\begin{matrix}C_3H_7.C_6H_4.CH\\ \ddot{N}OH\end{matrix}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von α-Cuminaldoxim (Goldschmidt, *B.* 23, 2175). — Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Aether. — Das **Acetat** schmilzt bei 60—61° (Hantzsch, *Ph. Ch.* 13, 524).

Carbanilidocuminaldoxim $C_{17}H_{18}N_2O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. Kleine Nädelchen. Schmilzt unter Schäumen, bei 103° (Goldschmidt).

p-Tolylcarbonimidocuminaldoxim $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_9H_{11}.CH.N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3$.
a. α-Derivat. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von β-Cuminaldoxim mit p-Tolylcarbonimid (Goldschmidt, Rietschoten, *B.* 26, 2095). — Hellgelbe Nädelchen. Wird bei 70—75° farblos und schmilzt bei 113°, unter Schäumen. Wird durch warmen Aether in das β-Derivat übergeführt.
b. β-Derivat. *B.* Durch Umkrystallisiren des α-Derivats aus warmem Aether (Goldschmidt, Rietschoten). — Nädelchen. Schmelzp.: 120°.

5. ***Isocuminaldehyd (?).*** *B.* Entsteht, neben Terecuminaldehyd, beim Zerlegen der Cymolverbindung $C_{10}H_{14}.2CrO_2Cl_2$ (aus Terpentinölcymol) mit Wasser (Etard, *A. ch.* [5] 22, 295). Man bindet die beiden Aldehyde an $NaHSO_4$ und krystallisirt die Doppelsalze wiederholt aus Alkohol um; das Salz des Isocuminaldehyds ist darin weniger löslich. — Gleicht im Ansehen und Geruch ganz dem Campher. Schmelzp.: 80°; Siedep.: 220°. Oxydirt sich an der Luft zu Isocuminsäure, die bei 51° schmilzt und in glänzenden Nadeln krystallisirt.

6. ***Terecuminaldehyd.*** *B.* Siehe Isocuminaldehyd (Etard). — Flüssig; erstarrt nicht in der Kälte. Siedep.: 219—220°. Oxydirt sich sehr langsam an der Luft und liefert dabei bei 128—129° schmelzende Terecuminsäure, die von schmelzendem Kali zu p-Toluylsäure oxydirt wird.

7. ***1,2,3-Trimethylphenmethylal(5), Hemimellibenzylaldehyd*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CHO$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Alkohols mit Chromsäuregemisch (Krömer, *B.* 24, 2413). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 52°.

8. ***1,3,5-Trimethylbenzaldehyd*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CHO$. *B.* Entsteht, neben Trimethylbenzoësäure, bei der Destillation von Mesitylglyoxylsäure (Feith, *B.* 24, 3544). — Oel. Siedep.: 235—240°.

Mesitylaldoxim $C_{10}H_{13}NO$. a. Synderivat $\begin{matrix}(CH_3)_3.C_6H_2.CH\\ \ddot{N}.OH\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben viel Antiderivat (s. d.), aus Timethylbenzaldehyd und NH_3O (Hantzsch, Lucas, *B.* 28, 747). Das Hydrochlorid entsteht beim Sättigen der ätherischen Lösung des Antiderivats mit HCl-Gas, wie auch beim Erwärmen des Antiderivats mit verd. HCl (H., L.). — Nadeln. Schmelzp.: 179°. Bedeutend schwerer löslich, als das Antiderivat. Mit PCl_5 entsteht Trimethylbenzonitril. Geht, beim Erwärmen mit verd. HCl (oder mit viel überschüssiger Natronlauge oder mit Essigsäureanhydrid), in Trimethylbenzonitril über. Bei längerem Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung des Oxims entsteht ein Gemenge von Syn- und Antialdoxim.

b. Antiderivat $\begin{matrix}(CH_3)_3.C_6H_2.CH\\ HO.\ddot{N}\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben wenig Synderivat, aus (1 Mol.) Trimethylbenzaldehyd, (1 Mol.) $NH_3O.HCl$ und (2 Mol.) NaOH, in wässeriger Lösung (Feith, *B.* 24, 3544; Hantzsch, Lucas, *B.* 28, 746). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 124° (H., L.); 127° (F.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird, beim Erwärmen mit verd. Kalilauge, nicht verändert. Geht, beim Erwärmen mit verd. HCl, in das Synderivat über. Mit (1 Mol.) PCl_5 entsteht, in der Kälte, das isomere Formmesidid. Mit viel überschüssigem PCl_5 entsteht bimeres Formesididchlorid.

Acetylderivat $C_{12}H_{15}NO_2 = C_9H_{11}.CH:N.OC_2H_3O$. Krystalle. Schmelzp.: 68° (Hantzsch, Lucas). Zerfällt, beim Erwärmen mit Soda, in Essigsäure und Mesitylantialdoxim.

5. Aldehyde $C_{12}H_{16}O$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Amyltoluol in CS_2 mit CrO_2Cl_2 entstehen 2 Aldehyde $C_{12}H_{16}O$, die bei 230—245° sieden (Etard, *Bl.* 42, 287).

C. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O$.

1. Phenpropenylal, Zimmtaldehyd (Zimmtöl) $C_9H_8O = C_6H_5.CH:CH.CHO$. *V.* Im Zimmtöl oder Cassiaöl, neben einem Kohlenwasserstoff. Das sog. „Zimmtblätteröl" (durch Destillation der Blätter von Cinnamomum Ceylanicum von Ceylon) enthält keinen Zimmtaldehyd, sondern ein Terpen $C_{10}H_{16}$ und Eugenol (?) (STENHOUSE, *A.* 95, 103). — *B.* Bei der Oxydation von Styron mit Platinmohr (STRECKER, *A.* 93, 370). Beim Glühen von zimmtsaurem mit ameisensaurem Calcium (PIRIA, *A.* 100, 105). Beim Sättigen eines Gemenges von Bittermandelöl und Acetaldehyd mit Salzsäuregas und Erhitzen (CHIOZZA, *A.* 97, 350). $C_7H_6O + C_2H_4O = C_9H_8O + H_2O$. Bei 8—10tägigem Stehen bei 30° von 10 Thln. Benzaldehyd mit 15 Thln. Acetaldehyd, 900 Thln. Wasser und 10 Thln. Natronlauge (von 10 %) (PEINE, *B.* 17, 2117). Entsteht in kleiner Menge bei der Verdauung von Fibrin durch Pankreas (OSSIKOVSZKY, *B.* 13, 326). — *D.* Aus Zimmt. a. Echtes Zimmtöl (Oleum cinnamomi acuti) wird durch Destillation des, von der verkorkenden Rinde befreiten, Bastes von Cinnamomum Ceylanicum *Breyn* (Ceylon, Borneo, Südamerika u. s. w.) mit Salzwasser bereitet. Der Ceylonzimmt hält etwa 1 % Oel. — b. Zimmtcassiaöl wird aus Cinnamomum Cassia *Blume* (südliches China, Cochinchina . . .) bereitet.

Aus dem Cassiaöl isolirte ROCHLEDER (*J.* 1850, 509) ein in Blättern krystallisirendes Stearopten $C_{28}H_{30}O_5$ (?), das durch koncentrirte Salpetersäure in Nitrobenzoësäure überzugehen scheint. Beim Kochen mit Natriumdisulfit zerfällt das Stearopten in eine Säure $C_{21}H_{22}O_5$ (?) und einen Körper $C_{14}H_{16}O$ (ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1854, 590).

Reinigung des Zimmtöls. Man schüttelt 50 Thle. Oel mit 90 Thln. einer koncentrirten Lösung von Natriumdisulfit (von 50 %), wäscht den Niederschlag mit kaltem Alkohol und zerlegt ihn durch verdünnte Schwefelsäure (40 ccm Vitriolöl und 40 ccm Wasser auf 100 ccm der Lösung von $NaHSO_3$) (BERTAGNINI, *A.* 85, 271). Man destillirt, schüttelt das Destillat mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand im Vakuum (PEINE, *B.* 17, 2109). — Man schüttelt Zimmtöl mit koncentrirter Salpetersäure, filtrirt nach einigen Stunden die Krystalle ab und zerlegt sie durch Wasser (DUMAS, PELIGOT, *A.* 14, 65). — *Quantitative Bestimmung* des Zimmtaldehyds im Zimmtöle: SCHIMMEL, FR., 30, 100, 740. Verhalten des Zimmtaldehyds: DUMAS, PELIGOT.

Flüssig. Erstarrungstemperatur —7,5° (ALTSCHUL, SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 16, 24). Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Siedet unzersetzt bei 128—130° bei 20 mm (PEINE, *B.* 17, 2110). Spec. Gew. = 1,0497 bei 24°/4°; Brechungsvermögen μ_α = 1,60852 (BRÜHL, *A.* 235, 18). Mol.-Verbrennungswärme = 1112,9 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). Schwerer als Wasser. Geht bei der Oxydation zunächst in Zimmtsäure, dann in Bittermandelöl und Benzoësäure über. Wird von Cyankalium in einen amorphen Körper $(C_9H_8O)_x$ (?) umgewandelt (ZINCKE, HAGEN, *B.* 17, 1814). Bei anhaltendem Behandeln mit Chlorgas, schliefslich in der Wärme, entsteht Tetrachlorzimmtöl $C_9H_4Cl_4O$, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirt, unzersetzt sublimirt und sich nicht mit Ammoniak verbindet (D., P, *A.* 14, 60), auf Zimmtöl entstehen verschiedene Harze (MULDER, *A.* 34, 157). Verbindet sich mit Anilin zu Zimmtanilid; mit Anilin und HCl entsteht bei 200° Phenylchinolin $C_{15}H_{11}N$. Beim Erhitzen eines Gemenges von Zimmtaldehyd, Biacetyl und alkoholischem NH_3 resultirt Dimethylcinnamenylglyoxalin $C_{13}H_{14}N_2$. Beim Erhitzen mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 120° entsteht 5-Phenylpyrazolin $C_9H_{10}N_2$.

Harze gebildet bei der Einwirkung starker Säuren (H_2SO_4, HCl, HNO_3) und bei der Oxydation von Zimmtöl an der Luft: MULDER, *A.* 34, 149.

Additionsprodukte des Zimmtöls. $C_9H_8O.HCl$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Zimmtöl (DUMAS, PELIGOT). Wirkt die Salzsäure in der Wärme ein, so entstehen zwei Harze $C_{14}H_{12}O$ und $C_{20}H_{16}O$ (MULDER, *A.* 34, 158). — $(C_9H_8O)_6.KJ.3J$ (?). Metallglänzende, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 22,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Wasser zersetzt (APJOHN, *A.* 28, 314).

$C_9H_8O.HNO_3$. *B.* Beim Vermischen von Zimmtöl mit starker Salpetersäure (DUMAS, PELIGOT). — Scheidet sich, bei rascher Bildung, in Blättchen, bei langsamer in schiefen, rhombischen Prismen ab. Löst sich in Alkohol und Aether (MULDER, *A.* 34, 167). Wird von Wasser in seine Bestandtheile zerlegt.

$C_9H_8O + NH_4.HSO_3$. Blättchen (BERTAGNINI, *A.* 85, 275). Entwickelt, beim Glühen mit Kalkhydrat, Triphenylamin $N(C_6H_5)_3$ (GÖSSMANN, *A.* 100, 57). — $C_9H_8O.NaHSO_3$. Lange Nadeln (aus Alkohol) (BERTAGNINI). — $C_9H_8O.KHSO_3$. Schuppen (aus Alkohol). Leicht löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in koncentrirter Kaliumdisulfitlösung (B.). Beim Kochen mit Wasser entsteht die in Nadeln krystallisirende Verbindung C_9H_8O.

$2KHSO_3 + 2H_2O = C_6H_5.C_2H_3(SO_3K).CH(OH).SO_3K + 2H_2O$, welche man leichter aus Zimmtaldehyd und zwei Mol. $KHSO_3$ darstellt (Heusler, *B.* 24, 1806). Durch Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht daraus die Säure $C_6H_5.C_2H_3(SO_3H).CHO$.

Verbindung mit Thionyl-5-Amino-1,2,4-Trimethylbenzol $2[(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2]$, SO_2, C_9H_8O. Nadeln. Schmelzp.: 68° (Michaelis, *A.* 274, 238).

Zimmtaldehydphenylmerkaptan $C_{21}H_{18}S_2 = C_6H_5.C_2H_2.CH(S.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1 Mol. Zimmtaldehyd und 2 Mol. Thiophenol (Baumann, *B.* 18, 885). — Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 80—81°.

Zimmtaldehyd-p-Bromphenylmerkaptal $C_{21}H_{16}Br_2S_2 = C_6H_5.C_2H_2.CH(S.C_6H_4Br)_2$. *B.* Aus Zimmtaldehyd, p-Bromthiophenol und HCl (Baumann, *B.* 18, 885). — Lange Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Schmilzt nicht unzersetzt bei 105—107°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Cinnamylidendiacetat $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5.CH:CH.CH(O.C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Aufkochen von 80 g Zimmtaldehyd mit 60 g phenylessigsaurem Natrium und 200 g Essigsäureanhydrid (Rebuffat, *G.* 20, 158). — Perlmutterglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85°. Leicht löslich in Alkohol.

Zimmtaldehydthioglykolsäure $C_{11}H_{12}SO_2 = C_6H_5.CH:CH.CH_2.S.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Behandeln von Zimmtaldehyddithioglykolsäure (s. u.) mit Zinkstaub, in alkalischer Lösung (Bongartz, *B.* 21, 481). Man fällt die Lösung durch HCl. — Seideglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 76—77°.

Zimmtaldehyddithioglykolsäure $C_{13}H_{14}S_2O_4 = C_6H_5.CH:CH.CH(S.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Vermischen von Zimmtaldehyd mit Thioglykolsäure (Bongartz, *B.* 21, 481). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 142—143°. Wird von Zinkstaub und Alkali in Thioglykolsäure und Zimmtaldehydthioglykolsäure $C_{11}H_{12}SO_2$ zerlegt.

1^2-α-Chlorzimmtaldehyd (**Phenyl-α-Chlorakroleïn**) $C_9H_7ClO = C_6H_5.CH:CCl.COH$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Phenyl-$\alpha\beta$-Dichlorpropionaldehyd in Eisessig mit einem geringen Ueberschuss von Kaliumacetat (Naar, *B.* 24, 246). — Trimetrische, glänzende Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 34—36°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

1^2-Bromzimmtaldehyd, Phenyl-α-Bromakroleïn $C_9H_7BrO = C_6H_5.CH:CBr.CHO$. *B.* Man löst 10 Thle. Zimmtaldehyd in 35 Thln. Essigsäure, giebt 12 Thle. Brom hinzu und kocht nach Hinzufügung von etwas mehr als der theoretischen Menge K_2CO_3 (um alle Essigsäure und 1 Atom Brom zu sättigen) (Zincke, Hagen, *B.* 17, 1815). — Grofse, stark glänzende, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 72—73°. Sehr beständig. Verbindet sich nicht mit Brom. Liefert mit CrO_3 (und Essigsäure) Phenylbromakrylsäure.

Nitrozimmtaldehyd $C_9H_7NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.CHO$. a. o-Derivat. *B.* Bei einstündigem Kochen der Verbindung von o-Nitrophenyl-β-Milchsäurealdehyd und Acetaldehyd mit Essigsäureanhydrid (Baeyer, Drewsen, *B.* 16, 2207). Entsteht, neben p-Nitrozimmtaldehyd, beim Eintragen von 25 g Zimmtaldehyd in eine abgekühlte Lösung von 20 g KNO_3 in 500 g Vitriolöl (Diehl, Einhorn, *B.* 18, 2336). Man fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in möglichst wenig kochendem, absolutem Alkohol und giefst das gleiche Volumen einer Lösung von $NaHSO_3$ hinzu. Man schüttelt um, kühlt dann rasch ab und trägt festes Kochsalz in die Lösung ein. Hierdurch wird nur p-Nitrozimmtaldehyd (an $NaHSO_3$ gebunden) ausgefällt. Man lässt 12 Stunden stehen, filtrirt dann und versetzt das Filtrat mit dem 10fachen Volumen Wasser. Man giefst hierauf allmählich Vitriolöl hinzu und schüttelt mit Benzol aus. Der in das Benzol übergegangene o-Nitrozimmtaldehyd wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Wasser. Liefert bei der Reduktion Chinolin.

b. m-Derivat. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 100 g m-Nitrobenzaldehyd, 2 l Alkohol und 2 l Wasser mit 35 g käuflichem Acetaldehyd und 70 g Natronlauge (von 10%), lässt 12 Stunden lang stehen und filtrirt ab. Der Niederschlag wird bei 30—40° getrocknet, mit wenig Aether gewaschen und aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (Kinkelin, *B.* 18, 484). Beim Kochen des Additionsproduktes von Acetaldehyd an m-Nitrophenylmilchsäurealdehyd mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid u. s. w. (Göhring, *B.* 18, 720). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 116°. Schwer löslich in heifsem Wasser, in kaltem Alkohol oder Aether, leicht in Benzol und Eisessig.

c. p-Derivat. *B.* Bei 2stündigem Kochen von rohem p-Nitrophenylmilchsäurealdehyd (Einwirkungsprodukt von 2procentiger Natronlauge auf ein abgekühltes Gemisch von p-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd) mit Essigsäureanhydrid (Göhring, *B.* 18, 372). Beim Nitriren von Zimmtaldehyd (Diehl, Einhorn, *B.* 18, 2336). — *D.* Siehe o-Nitrozimmtaldehyd. Man löst die Verbindung $C_9H_7(NO_2)O.NaHSO_3$ in Wasser, giebt Vitriolöl

hinzu und schüttelt mit Aether aus. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in Lösungsmitteln.

α-**Chlornitrozimmtaldehyd** $C_9H_6ClNO_3 = NO_2.C_6H_4.CH:CCl.COH$. a. o-Nitroderivat. *B.* Entsteht, neben dem p-Nitroderivat, beim Nitriren von *α*-Chlorzimmtaldehyd (Naar, *B.* 24, 247). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112—113°. Leichter löslich in Alkohol und Aether als das p-Nitroderivat.

b. m-Nitroderivat. *B.* Man chlorirt m-Nitrozimmtaldehyd, gelöst in $CHCl_3$, und lässt das Produkt mit Eisessig und Kaliumacetat stehen (Naar, *B.* 24, 251). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

c. p-Nitroderivat. *B.* Siehe das o-Nitroderivat (Naar). — Nädelchen. Schmelzp.: 145°. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Nitrophen-1²-Brompropenylal, Nitrophenyl-*α*-Bromakroleïn $C_9H_6BrNO_3 = C_6H_4(NO_2).CH:CBr.CHO$. *B.* Beim Auflösen von Phenyl-*α*-Bromakroleïn in kalt gehaltener Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) entstehen das o- und p-Nitroderivat, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol trennt. Das p-Nitroderivat scheidet sich hierbei zuerst aus (Zincke, Hagen, *B.* 17, 1816).

a. o-Nitroderivat. Lange, durchsichtige, gelbliche Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 96—97° (Zincke, Hagen, *B.* 17, 1817). Bedeutend leichter löslich als das p-Derivat. Liefert mit Phenylhydrazin eine in großen, gelben Blättchen krystallisirende Verbindung, die unter Zersetzung bei 134° schmilzt.

b. m-Nitrophenylbromakroleïn. *B.* m-Nitrozimmtaldehyd nimmt, in Eisessig gelöst, leicht 2 Atome Brom auf und bildet ein öliges Additionsprodukt, das schon an der Luft HBr abgiebt. Beim Erwärmen mit Natriumacetatlösung zerfällt es in HBr und Nitrophenylbromakroleïn (Kinkelin, *B.* 18, 485). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 90°.

c. p-Nitroderivat. *B.* Entsteht auch beim Eintragen von Brom in erwärmte, eisessigsaure Lösung von p-Nitrozimmtaldehyd (Einhorn, Gehrenbeck, *A.* 253, 351). — Gelbliche Nädelchen oder kompaktere Krystalle. Schmelzp.: 136°. Mit Phenylhydrazin entsteht eine rubinrothe, in Alkohol schwer lösliche Verbindung, die, unter Zersetzung, bei 134° schmilzt.

Trithiozimmtaldehyd $(C_9H_8S)_3 = (C_6H_5.CH:CH.CHS)_3$. a. *α*-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem *β*-Derivat, beim Sättigen einer abgekühlten Lösung von (10 g) Zimmtöl in (200 g) Alkohol und (15 ccm) konc. Salzsäure mit H_2S (Baumann, Fromm, *B.* 24, 1452). Man saugt nach 24 Stunden ab und rührt den Filterrückstand mit wenig Benzol an. Hierbei löst sich nur das *α*-Derivat. — Schmelzp.: 167°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. C_2H_5J bewirkt allmählich Umlagerung in das *β*-Derivat.

b. *β*-Derivat. Siehe das *α*-Derivat (Baumann, Fromm). — Kleine Prismen (aus heißem Benzol). Schmelzp.: 213°. Fast unlöslich in kaltem Benzol und Alkohol und in Aether, schwer löslich in Eisessig.

Hydrocinnamid $C_{27}H_{24}N_2 = N_2(C_6H_5.C_3H_3)_3$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in Zimmtöl (Laurent, *J. pr.* 27, 309; vgl. Dumas, Peligot; Mulder). Freier Zimmtaldehyd wird von NH_3 verharzt. Leitet man NH_3 in eine Lösung von 1 Vol. Zimmtaldehyd in 3—4 Vol. absoluten Alkohols, so scheidet sich ein Körper $C_{54}H_{51}N_5$ ($= 6C_9H_8O + 5NH_3 - 6H_2O$) in Nadeln ab, die bei 106—108° schmelzen (Peine, *B.* 17, 2110). Versetzt man eine alkoholische Lösung dieses Körpers mit überschüssiger Salzsäure, so fällt salzsaures Hydrocinnamid aus, das man in Alkohol löst, mit Aether ausfällt und durch NH_3 zerlegt. Mehr Hydrocinnamid erhält man durch mehrwöchentliches Stehenlassen einer ätherischen Lösung von Zimmtaldehyd mit konzentrirtem wässerigem Ammoniak. — Nadeln. Schmelzp.: 106° (Peine). — Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 240—250° nicht verändert. — $C_{27}H_{24}N_2.HCl + 3H_2O$. Platte Tafeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 220—221° (Peine). Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn; löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Wird bei 100° wasserfrei (Peine). — $(C_{27}H_{24}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (Peine).

Harze aus Zimmtöl und NH_3: Mulder, *A.* 34, 149.

Diphenylallylidenäthylendiamin $C_{20}H_{20}N_2 = (C_8H_7.CH:N)_2C_2H_4$. *B.* Durch Vermischen von Zimmtaldehyd mit Aethylendiamin (Mason, *B.* 20, 271). — Große Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 109—110°. Mäßig löslich in Aether; leicht in Alkohol und Benzol. Säuren scheiden sofort Zimmtaldehyd ab.

Dicinnamylidendiaminopentamethylentetramin $C_{23}H_{26}N_6 = (CH_2)_5N_2(:N.N:CH.C_8H_7)_2$. *B.* Analog dem Benzylidenderivat (Duden, Scharff, *A.* 288, 236). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 207°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

Zimmtanilid $C_{15}H_{13}N = C_9H_8.N.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Zimmtaldehyd mit Anilin (DÖBNER, MILLER, *B.* 16, 1665; PEINE, *B.* 17, 2117). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether und in heifsem Alkohol).

Salze: PEINE. — $C_{15}H_{13}N.HCl$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 149°. — $(C_{15}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. — $(C_{15}H_{13}N)_2.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 157°.

p-Nitrozimmtaldehydanilid $C_{15}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.CH:N.C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 132—133° (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* 253, 349).

Cinnamolpseudocumidin $C_{18}H_{19}N = C_9H_8.N.C_9H_{11}$. *B.* Aus Zimmtaldehyd und Pseudocumidin (SCHIFF, *A.* 239, 384). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°.

Cinnamolnaphtylamin $C_{19}H_{15}N = C_9H_8.N.C_{10}H_7$. a. α-Derivat. *B.* Aus Zimmtaldehyd und α-Naphtylamin (SCHIFF, *A.* 239, 384). — Blätter und Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°.

b. β-Derivat. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 95—96° (SCHIFF).

Cinnamylidenbenzhydrylamin $C_{22}H_{19}N = C_6H_5.CH:CH.CH:N.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Zimmtaldehyd und Benzhydrylamin (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2170). — Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Cinnamylidenaminophenol $C_{15}H_{13}NO = C_6H_5.CH:CH.CH:N.C_6H_4.OH$. a. o-Aminoderivat. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von o-Aminophenol in verd. Essigsäure mit Zimmtaldehyd (HÄGELE, *B.* 25, 2754). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 79°. Leicht löslich in Alkohol und in Aether.

b. p-Aminoderivat. Hellgrüne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 223° (HÄGELE). Leicht löslich in Aether, Eisessig und Benzol.

Zimmtaldehyd und Di-p-Aminobenzylsulfid $C_{32}H_{28}N_2S = (C_6H_5.CH:CH.CH:N.C_6H_4.CH_2)_2S$. Blättchen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 158—159° (O. u. G. FISCHER, *B.* 24, 727; 28, 880, 1339).

Cinnamolurethan $C_{15}H_{20}N_2O_4 = C_9H_8(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Zimmtöl, Aethylurethan und wenig Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 1079). — Aeufserst feine, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 135—143°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Wird durch Kochen mit Wasser, oder schneller mit verdünnten Säuren, in seine Bestandtheile zerlegt.

Zimmtaldehyd und Harnstoff. **Cinnamaldiureïd** $C_{11}H_{14}N_4O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH(NH.CO.NH_2)_2$. Entsteht, neben wenig Tricinnamoltetraureïd, beim Schütteln einer konc. wässerigen Harnstofflösung mit Zimmtaldehyd (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 382). — Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 171—172°. Beim Kochen mit Acetessigester entsteht β-Cinnamuraminocrotonsäureäthylester.

Tricinnamaltetraureïd $C_{31}H_{34}N_8O_4 = C_6H_5.CH:CH.CH\langle\begin{matrix}NH.CO.NH \\ NH.CO.NH\end{matrix}\rangle$ mit $\begin{matrix}NH_2.CO.NH \\ NH.CO.NH\end{matrix}>CH.CH:CH.C_6H_5$ und $\begin{matrix}NH.CO.NH \\ NH_2.CO.NH\end{matrix}>CH.CH:CH.C_6H_5$.

B. Bei gelindem Erwärmen von Zimmtaldehyd mit Harnstoff und Alkohol (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 383). — Feines Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 182—184°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Beim Kochen mit Acetessigester entsteht β-Cinnamuraminocrotonsäureäthylester.

Cinnamaldiacetonamin $C_{15}H_{19}NO + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_5.CH:CH.\overset{|}{C}H.CH_2 \begin{matrix}NH.C(CH_3)_2.CH_2 \\ \\ \end{matrix} \overset{|}{C}O$. *B.* Bei 15stündigem Kochen von 6 Thln. Diacetonaminoxalat mit 25 Thln. Alkohol und 5 Thln. Zimmtaldehyd (ANTRICK, *A.* 227, 371). Man zerlegt das ausgeschiedene Oxalat durch Kalilauge und schüttelt mit Aether aus. — Kleine, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 49°. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

Cinnamalazin $C_{18}H_{16}N_2 = C_8H_7.CH\langle\begin{matrix}N \\ N\end{matrix}\rangle CH.C_8H_7$. *B.* Beim Behandeln einer verd. wässerigen Lösung von Hydrazinsulfat mit Zimmtaldehyd (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 49). — Goldgelbe, lange Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Wird durch Kochen mit verd. Säuren in Zimmtaldehyd und Hydrazin zerlegt.

Cinnamalallylthiosemicarbazid $C_{13}H_{15}N_3S = NH(C_3H_5).CS.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. Seideglänzende Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 165—166° (HEMPEL, *B.* 27, 626).

Cinnamalphenylthiosemicarbazid $C_{16}H_{15}N_3S = NH(C_6H_5).CS.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. Atlasglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—176° (PULVERMACHER, *B.* 27, 617). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol und in $CHCl_3$, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Cinnamal-2,4,6-Trinitro-m-Aethoxyphenylhydrazon $C_{17}H_{15}N_5O_7 = C_2H_5O.C_6H(NO_2)_3.NH.N:C_9H_8$. *B.* Analog dem Benzylidenderivat (PURGOTTI, *G.* 25 [2] 504). — Ziegelrothes Krystallpulver. Schmelzp.: 200—201°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

Cinnamaloxalhydrazin $C_{20}H_{18}N_4O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH:N.NH.C_2O_2.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Analog dem p-Oxybenzaloxalhydrazin (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 196). — Schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Fast unlöslich in absol. Alkohol und Eisessig.

Cinnamalmalonylhydrazin $C_{21}H_{20}N_4O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH:N.NH.CO.CH_2.CO.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Analog dem p-Oxybenzalmalonylhydrazin (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 189). — Pulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, wenig löslich in heifsem, absol. Alkohol.

Cinnamalsuccinylhydrazin $C_{22}H_{22}N_4O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH:N.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Analog dem Cinnamalmalonylhydrazin (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 192). — Pulver (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 239°. Fast unlöslich in absol. Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Cinnamalbenzoylhydrazin $C_{16}H_{14}N_2O = C_6H_5.CO.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 193° (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 303).

Hippurylcinnamalhydrazin $C_{18}H_{17}N_3O_2 = C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Analog dem Hippurylbenzalhydrazin (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 247). — Prismen. Schmelzp.: 201,5°.

Zimmtaldoxim (Phenylakrylaldoxim) $C_9H_9NO = C_6H_5.CH:CH.CH:N.OH$. a. β-Synzimmtaldoxim. *B.* Beim Digeriren bei 30—50° von Zimmtaldehydhydrocyanid mit $NH_3O.HCl$, Na_2CO_3 und wässerigem Alkohol (BORNEMANN, *B.* 19, 1512). — Aeufserst feine, seideglänzende Nadeln (aus Benzol oder Wasser). Schmelzp.: 138,5° (BAMBERGER, GOLDSCHMIDT, *B.* 27, 3429). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in Alkalien. Beim Erwärmen mit P_2O_5 auf 70° entsteht Isochinolin.

Acetat $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_5.CH:CH.CH:N.O.CO.CH_3$. Lange Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 69—70° (DOLLFUS, *B.* 25, 1920). Unbeständig.

Benzoat $C_{16}H_{13}NO_2 = C_9H_8N.O.C_7H_5O$. Nadeln (aus wässerigem Alkohol) (BORNEMANN, *B.* 19, 1513). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

b. α-Antizimmtaldoxim. *B.* Entsteht, neben dem Synderivat, aus (1 Thl.) Zimmtaldehyd mit konc. Natronlauge und (1½ Thl.) $NH_3O.HCl$ (BAMBERGER, GOLDSCHMIDT, *B.* 27, 3428). Man extrahirt die Antiverbindung mit Ligroïn. — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 64—65°. Leichter löslich in Alkohol u. s. w. als das Synderivat. Geht mit HCl-Gas (+ Aether) in das Synderivat über.

Acetat $C_{11}H_{11}NO_2 = C_9H_8NO.C_2H_3O$. *B.* Entsteht, neben Synacetylaldoxim, aus Antizimmtaldoxim und Essigsäureanhydrid in der Kälte (BAMBERGER, GOLDSCHMIDT). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 35,5°. Ziemlich schwer löslich in Lgroïn, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

1^2-Chlorzimmtaldoxim $C_9H_8ClNO = C_6H_5.CH:CCl.CH:N.OH$. Lange Tafeln. Schmelzp.: 157—159° (NAAR). Leicht löslich in Alkohol. P_2O_5 erzeugt Chlorisochinolin.

1^2-Bromzimmtaldoxim $C_9H_8BrNO = C_6H_5.CH:CBr.CH:N.OH$. Perlmutterglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—136° (NAAR, *B.* 24, 247).

p-Nitrozimmtaldoxim $C_9H_8N_2O_3 = C_8H_6NO_2.CH:N.OH$. Grofse Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 178—179° (EINHORN, GEHRENBECK).

1^2-Chlornitrozimmtaldoxim $C_9H_7ClN_2O_3 = NO_2.C_6H_4.CH:CCl.CH:N.OH$.
a. o-Nitroderivat. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 191° (NAAR).
b. m-Nitroderivat. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185—186° (NAAR).
c. p-Nitroderivat. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 213—215°.

1^2-Bromnitrozimmtaldoxim $C_9H_7BrN_2O_3 = NO_2.C_6H_4.CH:CBr.CH:N.OH$.
a. o-Nitroderivat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161—162° (NAAR, *B.* 24, 248).
b. m-Nitroderivat. Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 199—200° (NAAR).
c. p-Nitroderivat. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—207° (NAAR, *B.* 24, 248).

2. Phen-1^2-Methopropenylal, α-Methylzimmtaldehyd $C_{10}H_{10}O = C_6H_5.CH:C(CH_3).CHO$. *B.* Bei 24 stündigem Stehen von 100 g Benzaldehyd, gelöst in 1 l Alkohol und 5 l Wasser, mit 58 g Propionaldehyd und 70 g Natronlauge (von 10%) (MILLER, KINKELIN,

B. 19, 526). Man säuert mit Essigsäure an, hebt das gebildete Oel ab und schüttelt die wässerige Lösung mit Aether. Das Oel wird mit dem ätherischen Auszug vereinigt und dann im Vakuum fraktionnirt. Man reinigt den Aldehyd durch Binden an $NaHSO_2$. — Hellgelbes Oel. Siedep.: 150° bei 100 mm.

Nitromethylzimmtaldehyd $C_{10}H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH:C(CH_3).CHO$. a. m-Nitroderivat. *B.* Aus 100 g m-Nitrobenzaldehyd, gelöst in 2 l Alkohol und 4 l Wasser, 40 g Propionaldehyd und 70 g Natronlauge (von 10 %) (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 530). — Dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, schwer in heifsem Wasser. Wird von ammoniakalischer Eisenvitriollösung zu Aminomethylzimmtaldehyd reducirt, während mit Sn und HCl eine Base $C_{10}H_{11}N$ entsteht.

Anilid $C_{22}H_{21}N_3O_2 = C_6H_4(NO_2).CH:C(CH_3).CH(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Stehen von Methylzimmtaldehyd mit Anilin (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 531). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°.

b. p-Nitroderivat. *B.* Aus p-Nitrobenzaldehyd mit Propionaldehyd und Natronlauge (BIEHRINGER, *Privatmitth.*). — Gelbe Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Aether und Benzol.

m-Aminomethylzimmtaldehyd $C_{10}H_{11}NO = NH_2.C_6H_4.CH:C(CH_3).CHO$. *B.* Beim Eingiefsen einer alkoholischen Lösung von 5 g m-Nitromethylzimmtaldehyd in ein heifses Gemisch von 80 g Eisenvitriol und Ammoniak (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 1248). Man filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. — Krystallinisch. Schmelzp.: 60°. Sehr unbeständig; wandelt sich bald in eine gelbe, amorphe, unlösliche Modifikation um.

Acetylderivat $C_{12}H_{13}NO_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH:C(CH_3).CHO$. *B.* Aus Aminomethylzimmtaldehyd und Essigsäureanhydrid (M., K., *B.* 19, 1249). — Kurze, dicke Prismen (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 120°.

3. I^1-Butenylphenmethylal(I^2) $C_6H_5.CH:C(CHO).CH_2.CH_3$. **m-Nitroäthylzimmtaldehyd** $C_{11}H_{11}NO_3 = NO_2.C_6H_4.CH:C(C_2H_5).CHO$. *B.* Aus m-Nitrobenzaldehyd mit Butyraldehyd und verd. Natronlauge (MILLER, ROHDE, *B.* 22, 1838). — Schmale Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 46°. Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Mäfsig löslich in Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether, $CHCl_3$, Aceton und Benzol. Liefert mit Zinn und Salzsäure Aminoäthylinden $C_{11}H_{13}N$. — Das Phenylhydrazinderivat krystallisirt in rothen Nadeln, die bei 135° schmelzen.

D. Aldehyd $C_nH_{2n-12}O$.

Phenpentadiënylal $C_{11}H_{10}O = C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CHO$. **o-Nitrocinnamenylakroleïn** $C_{11}H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.CH:CH.CHO$. *B.* Beim Eintröpfeln von 6procentiger Natronlauge in ein gekühltes Gemisch aus 1 Thl. o-Nitrozimmtaldehyd und 7—8 Thln. Acetaldehyd (EINHORN, *B.* 17, 2026). $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CHO + CH_3.CHO = C_{11}H_9NO_3 + H_2O$. — Schwefelgelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 153°.

E. Aldehyde $C_nH_{2n-14}O$.

Naphtenmethylal, Naphtaldehyd $C_{11}H_8O = C_{10}H_7.CHO$.

1. ***α-Naphtaldehyd.*** *B.* Man suspendirt 2,8 g α-Naphtobenzylalkohol $C_{10}H_7.CH_2.OH$ in verdünnter H_2SO_4 und trägt allmählich 1,75 g $K_2Cr_2O_7$ ein (BAMBERGER, LODTER, *B.* 21, 259). — Zähflüssig. Siedep.: 291,6° (kor.). — $C_{11}H_8O.NaHSO_3$. Glänzende Blättchen.

α-Naphtobenzylidenanilin $C_{17}H_{13}N = C_{10}H_7.CH:N.C_6H_5$. *B.* Aus 2,5 g α-Naphtaldehyd, gelöst in 7,5 Thln. Alkohol und 1,5 g Anilin (BRANDIS, *B.* 22, 2149). — Blassgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°.

α-Naphtobenzylidentoluidin $C_{18}H_{15}N = C_{10}H_7.CH:N.C_6H_4.CH_3$. a. o-Toluidinderivat. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 59° (BRANDIS, *B.* 22, 2150).

b. p-Toluidinderivat. Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp: 93° (BRANDIS).

α-Naphtobenzyliden-α-Naphtylamin $C_{21}H_{15}N = C_{10}H_7.CH:N.C_{10}H_7$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 117° (BRANDIS, *B.* 22, 2150).

α-Naphtobenzaldoxim $C_{11}H_9NO = C_{10}H_7.CH:N.OH$. Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 98° (BRANDIS, *B.* 22, 2151). Schwer löslich in heifsem Wasser.

2. **β-Naphtaldehyd.** *B.* Durch Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und β-naphtoësaurem Calcium (BATTERSHALL, *A.* 168, 116). Durch Kochen von β-Naphtylchlorid $C_{10}H_7.CH_2.Cl$ (oder Bromid) mit Bleinitratlösung (SCHULZE, *B.* 17, 1530). Bei der Oxydation von β-Naphtylmethylalkohol $C_{10}H_7.CH_2.OH$ mit Chromsäuregemisch (BAMBERGER, BÖCKMANN, *B.* 20, 1118). — Dünne Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzpunkt: 60,5—61°. Verflüchtigt sich sehr leicht mit Wasserdämpfen. Etwas löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Hydronaphtamid $C_{33}H_{24}N_2 = N_2(C_{10}H_7.CH)_3$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen des Aldehyds mit alkoholischem Ammoniak (BATTERSHALL). — Warzen. Schmelzp.: 146 bis 150°. Völlig unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder auch bei längerem Kochen mit Alkohol, in NH_3 und β-Naphtaldehyd.

F. Aldehyde $C_nH_{2n-16}O$.

1. **Biphenylmethylal** $C_{13}H_{10}O = C_6H_5.C_6H_4.CHO$. p-Nitrophenylbenzaldehyd $C_{13}H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2).C_6H_4.CHO$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von Acetylchlorid in ein Gemenge aus p-Nitrophenylnitrosaminnatrium und Benzaldehyd (KÜHLING, *B.* 28, 525). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115—120°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

2. **Diphenylmethanmethylal(1), Diphenylessigsäurealdehyd, Diphenylacetaldehyd** $C_{14}H_{12}O = (C_6H_5)_2.CH.CHO$. *B.* Entsteht, neben den Anhydriden $C_{28}H_{24}O_2$ (s. Hydrobenzoïn Bd. II, S. 1100), durch ½stündiges Kochen von 1 Thl. Hydrobenzoïn oder Isohydrobenzoïn mit 20 Thln. Schwefelsäure (von 20%) (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 182). $C_{14}H_{12}(OH)_2 = C_{14}H_{12}O + H_2O$. Das Produkt wird mit Wasser destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Erhitzt man je 5 g Hydrobenzoïn mit 30 g Schwefelsäure (von 20%) 8 Stunden lang auf 200—210°, so entsteht nur Diphenylacetaldehyd (WEISE, *A.* 248, 38). Bei mehrstündigem Stehen von 1 Mol. Diphenylvinyläthyläther $(C_6H_5)_2.C:CH.OC_2H_5$ mit dem vierfachen Vol. mit Salzsäuregas gesättigten Eisessigs (BUTTENBERG, *A.* 279, 330). Entsteht, neben anderen Körpern, aus 1,2-Diaminodiphenyläthan und HNO_2 (FEIST, ARNSTEIN, *B.* 28, 3181). — Dünnflüssiges Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 315°. Siedepunkt: 168—172° bei 28 mm (B.). Zersetzt sich, bei längerem Kochen, unter Abspaltung von Wasser. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Oxydationsmitteln — wie Chromsäure, $KMnO_4$, Silberoxyd — — zu CO_2 und Benzophenon oxydirt. Mit alkoholischem Kali entstehen Benzhydrol, Diphenylmethan und nur sehr wenig Diphenylessigsäure.

Verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu einer in langen, feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung, die sicht leicht in Wasser und Alkohol löst. Aus der alkoholischen Lösung werden durch Aether Krystalle gefällt, und die ätherische Lösung hält nun einen natronfreien Körper, der aus Alkohol krystallisirt und bei 180—190° oder bei 195—202° schmilzt, je nachdem der angewandte Diphenylessigsäurealdehyd aus Isohydrobenzoïn oder aus Hydrobenzoïn bereitet war.

Bei längerem Aufbewahren scheiden sich aus dem flüssigen Diphenylessigaldehyd kleine Nadeln ab, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 167—168° (aus Isohydrobenzoïn dargestellt) oder bei 212—214° (aus Hydrobenzoïn dargestellt) schmelzen. Es sind dies offenbar Kondensationsprodukte, und zwar ist der bei 212—214° schmelzende Körper sauerstoffreicher als der niedriger schmelzende. Beide Körper geben, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Benzophenon. Der bei 167—168° schmelzende Körper liefert mit Acetylchlorid ein in kleinen, leicht löslichen Nadeln krystallisirendes Acetylderivat, das bei 125—130° schmilzt.

Oxim $C_{14}H_{13}NO = (C_6H_5)_2.CH.CH:N.OH$. Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 120° (AUWERS, *B.* 24, 1780).

G. Aldehyd $C_nH_{2n-24}O$.

Triphenylmethanmethylal (4) $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CHO$. *B.* Beim Erhitzen von Terephtalaldehyd mit Vitriolöl und überschüssigem Benzol auf 100° (OPPENHEIMER, *B.* 19, 2028). Man versetzt mit Eiswasser, hebt das Benzol ab und schüttelt die saure Flüssigkeit mit Aether aus. — Dickflüssiges Oel, das im Kältegemisch erstarrt und dann bei — 15° schmilzt. Siedet nicht unzersetzt bei 190—195° bei 46 mm. Reducirt ammoniaka-

lische Silberlösung; dabei in die Säure $C_{20}H_{16}O_2$ übergehend. Mit Chromsäuregemisch entsteht die Säure $C_{20}H_{16}O_3$. — $C_{20}H_{16}O.NaHSO_3$. Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Leukomalachitgrünaldehyd $C_{24}H_{26}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.CHO$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Terephtalaldehyd mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ (W. Löw, *A.* 231, 381). Man destillirt den Alkohol ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und destillirt ihn im Dampfstrome. Das Destillat wird in HCl gelöst, durch Soda gefällt und aus Benzol umkrystallisirt. — Prismenartige Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 143° unter Rothfärbung. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. Giebt mit $NaHSO_3$ eine krystallisirte Verbindung. — Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei 225°. — $C_{24}H_{26}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Unbeständiger Niederschlag.

II. Aldehyde mit zwei Atomen Sauerstoff.

A. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$.

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen durch Oxydation der korrespondirenden Phenolalkohole $C_nH_{2n-6}O_2$ (mit Chromsäuregemisch):

$$\underset{\text{Saligenin}}{OH.C_6H_4.CH_2.OH} + O = \underset{\text{Salicylaldehyd.}}{OH.C_6H_4.CHO} + H_2O$$

Sie entstehen gleichfalls beim Digeriren von Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ mit Chloroform und Natronlauge (Reimer, Tiemann, *B.* 9, 824).

$$C_6H_5.OH + CHCl_3 + 4NaOH = NaO.C_6H_4.CHO + 3NaCl + 3H_2O.$$

Diese Reaktion schliefst sich ganz der analogen Bildung von Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ aus Phenolen, CCl_4 und Natronlauge an. Wie in letzterem Falle, so erfolgt auch bei der Bildung von Aldehyden der Eintritt des Aldehydrestes CHO an der o- und p-Stelle (in Beziehung auf die Hydroxylgruppe) des Phenols. Man wird demnach, im Allgemeinen, aus jedem Phenol zwei Aldehyde erhalten, und nur, wenn eine (o- oder p-) Stelle bereits besetzt ist [wie im p-Kresol $C_6H_2(OH)H_2.CH_3$] resultirt nur ein Aldehyd.

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ zeigen den allgemeinen Charakter der Aldehyde, d. h. sie verbinden sich mit Alkalidisulfiten, mit NH_3 und organischen Basen. Von Natriumamalgam werden sie in die zugehörigen Alkohole übergeführt. Auffallend ist, dass namentlich die höheren Glieder der Reihe von den gewöhnlichen, flüssigen Oxydationsmitteln langsam angegriffen werden. Am raschesten erfolgt die Oxydation zu Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Schmelzen mit Aetzkali.

Die o-Oxyaldehyde unterscheiden sich von den p-Oxaldehyden durch ihre gröfsere Löslichkeit in Wasser und die geringere Löslichkeit in Chloroform. Die o-Oxyaldehyde verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen, die p-Oxyaldehyde nicht. Die o-Oxyaldehyde geben mit Natriumdisulfit schwerlösliche Doppelverbindungen; sie färben sich mit NH_3 tief gelb und lösen sich nur wenig in überschüssigem Ammoniak. Die p-Oxyaldehyde geben mit $NaHSO_3$ leichtlösliche Verbindungen und lösen sich leicht und farblos in Ammoniak (Tiemann, Schotten, *B.* 11, 770). Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ verbinden sich mit Basen zu ziemlich beständigen Salzen. Durch Behandeln ihrer Alkalisalze mit Säureanhydriden oder Alkalijodiden wird der Wasserstoff des Hydroxyls leicht durch Säure oder Alkoholradikale vertreten.

$$C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO. \qquad CH_3O.C_6H_4.CHO.$$

Die Säurederivate werden durck Alkalien leicht verseift. Von grofser Beständigkeit sind aber die Alkylderivate. Sie geben das Alkoholradikal nur bei starkem Erhitzen mit Säuren (HCl) aus. Im Gesammtverhalten schliefsen sich die Alkylderivate den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ der einbasischen Säuren aufs Vollkommenste an. Der Anisaldehyd $CH_3O.C_6H_4.CHO$ zeigt fast alle Reaktionen des Bittermandelöls. Er geht, mit KCN in Berührung, in ein Kondensationsprodukt $(C_8H_8O_2)_2$ über; er verbindet sich mit Ammoniak nach dem gleichen Schema $(3C_8H_8O_2 + 2NH_3 = C_{24}H_{24}O_3N_2 + 3H_2O)$ und das entstehende Produkt geht — ganz wie Hydrobenzamid — beim Erhitzen in eine isomere Base $C_{24}H_{24}N_2O_3$ über. Während p-Oxybenzaldehyd $OH.C_6H_4.CHO$ sich nicht mit Wasserdämpfen verflüchtigt, ist p-Oxybenzaldehydmethyläther (Anisaldehyd) ein unzersetzt siedendes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel.

I. Aldehyde $C_7H_6O_2$ = OH.C_6H_4.CHO.

1. ***2-Phenolmethylal, o-Oxybenzaldehyd, Salicylaldehyd, salicylige Säure.*** *V.* Im Spiraeaöl (aus den Blüthen von Spiraea ulmaria) (ETTLING, *A.* 35, 247; vgl. PAGENSTECHER, *Berzel. Jahresb.* 18, 336; LÖWIG, *Berzel. Jahresb.* 20, 355); im Kraute verschiedener Spiraeaarten (Sp. digitata, Sp. lobata . .) (WICKE, *A.* 83, 175). In der Wurzel und den Stengeln von Crepis foetida (WICKE, *A.* 91, 374). — *B.* Bei der Oxydation von Saligenin oder von Salicin (PIRIA, *A.* 30, 153). Entsteht neben vielen anderen Produkten, bei der trockenen Destillation von Chinasäure (WÖHLER, *A.* 51, 146). Entsteht, neben p-Oxybenzoëaldehyd, beim Versetzen einer Lösung von Phenol in Natronlauge mit Chloroform (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 824). — *D.* Man übergiefst in einer Retorte das Gemenge von 3 Thln. Salicin, 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 24 Thln. Wasser mit einem Gemisch von 4,5 Thln. Vitriolöl und 12 Thln. Wasser, lässt stehen, bis die Reaktion vorüber ist, und destillirt dann so lange, als noch Oeltropfen übergehen, wobei man durch zutröpfelndes Wasser die Flüssigkeit auf gleicher Konzentration erhält (SCHIFF, *A.* 150, 193). Die wässerige Schicht des Destillates giebt, für sich destillirt, eine weitere Menge Salicylaldehyd. Den Rest des im Wasser gelösten Aldehyds gewinnt man durch Fällen mit Bleizucker und etwas NH_3 (ETTLING) oder durch Ausschütteln mit Aether (SCHIFF). Setzt man die Destillation mit Wasser zu lange fort, so wird der Salicylaldehyd durch *Furfurol* verunreinigt, und die aus dem Aldehyd dargestellten Produkte röthen sich dann intensiv (SCHIFF, *A.* 210, 115). — Angenehm gewürzhaft riechendes Oel. Erstarrt bei -20^0 zu grofsen Krystallen. Siedep.: $196,5^0$; spec. Gew. = 1,1731 bei $13,5^0$ (PIRIA). Lösungs- und Neutralisationswärme (durch NaOH) = 8,0 Cal. (WERNER, *Ж.* 17, 410; BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 172). Mol.-Verbrennungswärme bei konst. Druck = 807,3 Cal. (BERTHELOT, RIVALS, *A. ch.* [7] 7, 33). Nicht unbeträchtlich löslich in Wasser; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Geht durch Oxydation in Salicylsäure über und durch Behandeln mit Natriumamalgam in Saligenin (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* 128, 179). Bei der Reduktion von Zinkstaub und Eisessig entstehen Di-o-Oxyhydrobenzoïndiësoanhydrid, Di-o-Oxyisohydrobenzoïndiësoanhydrid und o-Dioxystilben $C_{14}H_{12}O_2$. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (TOLLENS, *B.* 14, 1950). Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett. Verbindet sich mit Ammoniak und Alkoholbasen; unter Wasseraustritt. Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wird Tetramethyldiamino-o-Diphenylkresol gebildet $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.OH$. Chlor und Brom wirken substituirend ein. PCl_3 und Säurechloride entziehen Wasser und erzeugen Kondensationsprodukte. Mit PCl_5 entsteht der Ester $PO(OC_6H_4.CHCl_2)_3$. PBr_5 erzeugt nur Bromsalicylaldehyd. Mit Acetylchlorid u. s. w. erhält man Disalicylaldehyd $C_{14}H_{10}O_3$; ein isomeres Kondensationsprodukt entsteht aus Salicylaldehyd und $ZnCl_2$. Farbstoff aus Salicylaldehyd und Phenol: s. S. 78. Die Einführung von Säureradikalen in Salicylaldehyd gelingt nur durch Anwendung von Säureanhydriden. Beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit α-Toluylsäure und Natriumacetat auf 200^0 wird Oxystilben gebildet. $C_7H_6O_2 + C_8H_8O_2 = OH.C_{14}H_{11} + CO_2 + H_2O$. Beim Erhitzen mit Hippursäure und Essigsäureanhydrid entsteht die Säure $C_{16}H_{13}NO_4$ (s. Bd. II, S. 1633). Beim Erhitzen mit Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid entsteht Dicumarin $C_{18}H_{10}O_4$ (s. II, S. 1982).

Verbindungen mit Basen: ETTLING; PIRIA. — $Na.C_7H_5O_2 + C_7H_6O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln (E.). — $K.C_7H_5O_2 + H_2O$. Gelbe Tafeln. Wird im feuchten Zustande an der Luft bald schwarz. Wird von CO_2 nicht verändert. Leicht löslich in Wasser. Löslich in 20 Thln. absolutem Alkohol (MICHAEL, *Am.* 1, 309). — $K.C_7H_5O_2 + C_7H_6O_2$. Feine, gelblichweifse Nadeln (E.). — $Ba(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (P.). — $C_7H_5O_2.Pb(OH)$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Versetzen von Salicylaldehyd mit Bleizucker und NH_3 (E.). Wird nach einiger Zeit körnig. — $Cu(C_7H_5O_2)_2$. *D.* Man versetzt eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit Kupferacetat (E.). — Bräunlichgrüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindungen mit Alkalidisulfiten: BERTAGNINI, *A.* 85, 193. — $C_7H_6O_2.KHSO_3$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser und in warmem Alkohol, weniger in kaltem. Wird schon beim Erwärmen mit Wasser zerlegt.

Glykosesalicylaldehyd $C_7H_6O_3.C_6H_{12}O_6$. Bildung und Verhalten wie bei Benzaldehydglykose (S. 7) (SCHIFF, *A.* 244, 22).

o-Oxybenzylidendithioglykolsäure $C_{11}H_{12}S_2O_5 = OH.C_6H_4.CH(S.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches aus Salicylaldehyd und Thioglykolsäure mit etwas $ZnCl_2$ (BONGARTZ, *B.* 21, 480). — Krusten (aus Wasser). Schmelzp.: $147-148^0$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser; unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

Salicylaldehyd-Methyläther $C_8H_8O_2 = CH_3O.C_6H_4CHO$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes $NaO.C_6H_4.CHO$ mit Methyljodid und Holzgeist (PERKIN, *A.* 145, 302). — Derbe Prismen. Schmelzp.: 35^0 (VOSWINCKEL, *B.* 15, 2024). Der geschmolzene und im

Kältegemisch erstarrte Aether schmilzt bei 3°; diese Modifikation geht aber sehr leicht in die bei 35° schmelzende über (PERKIN, *Soc.* 55, 550). Siedep.: 243—244° (kor.); 199° bei 250 mm (P.). Sehr leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, etwas schwieriger in Alkohol und Benzol. Schwerer als Wasser und darin nicht löslich.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{12}H_{14}O_5 = CH_3O.C_6H_4.CH(OC_2H_3O)_2$. *D.* Aus Salicylaldehydmethyläther und Essigsäureanhydrid bei 150° (PERKIN, *A.* 146, 372). — Prismen. Schmelzp.: 75°.

Aethyläther $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CHO$. *B.* Aus Salicylaldehyd, C_2H_5J und Kali (PERKIN, *A.* 145, 306). Beim Glühen von äthyläthersalicylsaurem Calcium mit Calciumformiat (GÖTTIG, *B.* 10, 8). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 6—7° (PERKIN, *Soc.* 55, 551); bei 20—22° (LÖW, *M.* 12, 396). Siedep.: 143—147° bei 25 mm (L.); 247—249°. In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. — $C_9H_{10}O_2.NaHSO_3 + xH_2O$. Prismen.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{13}H_{16}O_5 = C_2H_5O.C_6H_4.CH(OC_2H_3O)_2$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 88—89° (PERKIN). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Wird von Kalilauge, in der Kälte, nicht angegriffen.

Isobutyläther $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2O.C_6H_4.CHO$. Flüssig. Siedep.: 265° (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1448).

Benzyläther $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH_2.O.C_6H_4.CHO$. Flache, schiefrhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 46° (PERKIN, *A.* 148, 24). Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Aether, Benzol und in siedendem Alkohol.

Essigsaurer Salicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_5 = OH.C_6H_4.CH(OC_2H_3O)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 150° (PERKIN, *A.* 146, 371). — Dicke Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. Destillirt unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem. Wird von kalter, wässeriger Kalilauge nicht angegriffen.

Acetylsalicylaldehyd $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$. *B.* Man übergiefst das in Aether suspendirte, trockene Natriumsalz $NaO.C_6H_4.CHO$ mit Essigsäureanhydrid und lässt das Gemenge 24 Stunden stehen (PERKIN, *A.* 148, 203). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 37°. Destillirt unter geringer Zersetzung bei 253°. Sehr leicht löslich in Aether, äufserst leicht löslich in Alkohol. Wird durch alkoholisches Kali rasch in seine Komponenten zerlegt. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{13}H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH(OC_2H_3O)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Acetylsalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 150° (PERKIN); durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid auf 180° (BARBIER, *Bl.* 33, 53). — Feine Nadeln (aus Alkohol); vierseitige, schiefe Tafeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 100—101°. Zerfällt, bei der Destillation, in Acetylsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Wird von mäfsig starker Kalilauge in Essigsäure und in Salicylaldehydacetat $C_{11}H_{12}O_5$ zerlegt.

Butyrylsalicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_3 = C_4H_7O_2.C_6H_4.CHO$. *B.* Aus salicyligsaurem Natrium und Buttersäureanhydrid (PERKIN, *A.* 150, 82). — Flüssig. Siedep.: 260—270°. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether. Wird von starker Kalilauge sofort in seine Bestandtheile zerlegt. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150°, Salicylaldehydacetat $C_{11}H_{12}O_5$.

o-Aldehydophenoxyessigsäure $C_9H_8O_4 = CHO.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Man schmilzt äquivalente Mengen Salicylaldehyd und Monochloressigsäure zusammen, versetzt die Schmelze mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,2—1,3) bis zu stark alkalischer Reaktion, erhitzt das Gemenge auf dem Wasserbade, unter starkem Umrühren, und fällt endlich mit verdünnter Salzsäure (RÖSSING, *B.* 17, 2990). — Grofse, gelbe Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol. Sublimirbar. Reducirt, beim Erwärmen, FEHLING'sche Lösung. Eisenchlorid erzeugt eine braune Fällung. Liefert, beim Kochen mit 5—6 Thln. Essigsäureanhydrid und 3 Thln. Natriumacetat, o-Cumaroxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$, während beim Kochen mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 3—4 Thln. Natriumacetat Spaltung in CO_2 und Cumaron C_8H_6O (s. Bd. II, S. 1675) erfolgt. — Ag.Ā. Grofse Nadeln. — $C_9H_8O_4.NaHSO_3$. Krystalle (aus Wasser).

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 114° (RÖSSING, *B.* 17, 2992). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

Anilid $C_{15}H_{15}NO_4 = NH(C_6H_5).CH(OH).C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen, alkoholischen Lösung der Säure mit Anilin (RÖSSING, *B.* 17, 2992). Beim

Ansäuern mit HCl scheidet sich das Hydrochlorid aus, das man mit 1 Mol. Natriumäthylat zerlegt. Man fällt alles NaCl durch Aether aus und verdunstet die Lösung. — Zähe Masse. Alkalien scheiden leicht Anilin ab. — $C_{15}H_{15}NO_4.HCl$. Hochgelbe, Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—191°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{15}H_{15}NO_4.H_2SO_4$. Hochgelbe Nadeln. Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Bromaldehydophenoxyessigsäure $C_9H_7BrO_4$. *B.* Beim Versetzen einer koncentrirten, heifsen, wässerigen Lösung von Aldehydophenoxyessigsäure mit Brom (Rössing, *B.* 17, 2992). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 163°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Benzoylsalicylaldehyd $C_{14}H_{10}O_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CHO$. *B.* Aus dem trockenen Salze $C_7H_5O_2.Na$ und Benzoylchlorid (Perkin, *A.* 145, 297). — Dickes Oel. Siedet oberhalb 360°. ehr löslich in Alkohol und Aether.

Durch Behandeln von freiem Salicylaldehyd mit Säurechloriden sollen nach Cahours (*A.* 108, 312) Säurederivate des Salicylaldehyds entstehen. Augenscheinlich werden aber in dieser Reaktion nur Kondensationsprodukte des Salicylaldehyds (s. d.) gebildet.

Helicin $C_{13}H_{16}O_7 + {}^3/_4H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CHO + {}^3/_4H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Salicin $C_{13}H_{18}O_7$ mit verdünnter Salpetersäure (Piria, *A.* 56, 64). Durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Acetochlorhydrose mit Salicylaldehydkalium (Michael, *Am.* 1, 309). $C_6H_7ClO_5(C_2H_3O)_4 + C_7H_5O_2K + 4C_2H_6O = C_{13}H_{16}O_7 + KCl + 4C_2H_3O_2.C_2H_5$. — *D.* Man übergiefst in flachen Schalen oder Tassen je 10 g Salicin mit 80 g verdünnter Salpetersäure (von 20° B.), die mit etwas salpetriger Säure oder NO_2 versetzt ist, und filtrirt nach 4—5 Stunden das gebildete Helicin ab. Die Filtrate geben, nach 4—6 wöchentlichem Stehen, noch etwas Helicin. Dieses wird mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt (Schiff, *A.* 154, 19). — Kleine, sehr feine Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 175°. Löslich in 64 Thln. Wasser bei 8°; sehr leicht löslich in heifsem, unlöslich in Aether; ist in gewöhnlichem Alkohol löslicher als in Wasser. Linksdrehend; für eine 1,4 procentige, wässerige Lösung ist bei 20° $[\alpha]_D = -60,43°$ (Wegscheider, *B.* 18, 1600). Spec. Drehungsvermögen der alkoholischen Lösung $[\alpha]_D = -47,04°$; Mol. Drehungsvermögen $= -139,94°$ (Sorokin, *J. pr.* [2] 37, 332). Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Zerfällt, beim Behandeln mit Alkalien, verdünnten Säuren oder Fermenten (Synaptas) in Glykose und Salicylaldehyd. $C_{13}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O_2$. Wird von Natriumamalgam in Salicin übergeführt. — $C_{13}H_{16}O_7.NaHSO_3$. Krystallinische, sehr hygroskopische Masse (Schiff, *A.* 210, 126).

Helicinleucindisulfit $C_{19}H_{31}NSO_{12} = C_{13}H_{16}O_7.C_6H_{13}NO_2.H_2SO_3$. *D.* Durch Eintragen von Leucin in eine mit SO_2 gesättigte, wässerige Helicinlösung (Schiff, *A.* 210, 126). — Syrup, der nur sehr schwer krystallisirt.

Glykosehelicin $C_{13}H_{16}O_7 + C_6H_{12}O_6$. *B.* Beim Eintragen von Helicin in eine eisessigsaure Glykoselösung (H. Schiff, *A.* 244, 26). — Amorph. Gleicht der Benzaldehydglykose.

m-Aminobenzoësaures Helicin $C_{20}H_{23}NO_9 = C_{13}H_{16}O_7.C_7H_7NO_2$. *D.* Durch Auflösen von m-Aminobenzoësäure in wässeriger Helicinlösung (Schiff, *B.* 12, 2093). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Verbindet sich direkt mit SO_2 (?).

Aminocuminsaures Helicin $C_{23}H_{29}NO_9 = C_{13}H_{16}O_7.C_{10}H_{13}NO_2$ (Schiff).

Isohelicin. *B.* Beim Erhitzen von Helicin auf 180—185°. Wird leichter erhalten durch Befeuchten von Helicin mit 1 procentiger Salpetersäure und mehrtägiges Liegenlassen an der Luft und darauf folgendes Erhitzen auf 110—115° (Schiff, *B.* 14, 318). Durch Waschen mit warmem Wasser und dann mit Alkohol wird das unveränderte Helicin entfernt. — Gallertartige Masse, nach dem Trocknen ein amorphes Pulver. Zersetzt sich völlig bei 250°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, kalter Kalilauge, Eisessig. Verändert sich nicht in NH_3 und Rosanilindisulfit. Spaltet sich sehr langsam, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10), in Glykose und Salicylaldehyd. Wandelt sich, beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure, in normales Helicin um.

Tetracetohelicin $C_{21}H_{24}O_{11} = C_{13}H_{12}(C_2H_3O)_4O_7$. *D.* Durch Behandeln von Helicin mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid (Schiff, *A.* 154, 22). — Seideglänzende Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, sehr reichlich in heifsem Alkohol. Wird, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose, Salicylaldehyd und Essigsäure gespalten.

Benzoylhelicin $C_{20}H_{20}O_8 = C_{13}H_{15}(C_7H_5O)O_7$. *B.* Beim Behandeln von 1 Thl. Populin mit 10—12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) Piria, *A.* 96, 379). Beim

Behandeln von Helicin mit Benzoylchlorid (SCHIFF, *A.* 154, 23). — Seideglänzende Nadeln. Unlöslich in Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, etwas mehr in Alkohol. Wird von Natriumamalgam in Populin übergeführt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und Magnesia, in Benzoësäure und Helicin; beim Kochen mit Alkalien in Benzoësäure, Salicylaldehyd und Glykose. Emulsin wirkt nicht ein.

Tetrabenzoylhelicin $C_{41}H_{32}O_{11} = C_{13}H_{12}(C_7H_5O)_4O_7$. *D.* Durch Erhitzen von Helicin mit Benzoylchlorid auf 150—160° (SCHIFF). — Weiſse Flocken. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Helicinharnstoff $C_{15}H_{22}N_4O_8 = C_6H_{11}O_5.OC_6H_4.CH(NH.CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von 2 Thln. Harnstoff und 5 Thln. krystallisirtem Helicin (SCHIFF, *G.* 12, 464). — Krystallpulver (aus absolutem Alkohol). Löslich in $^1/_2$ Thl. kalten Wassers, ziemlich wenig in absolutem Alkohol.

Helicinthioharnstoff $C_{15}H_{22}N_4O_6S_2 = C_6H_{11}O_5.OC_6H_4.CH(NH.CS.NH_2)_2$. Krystallpulver (SCHIFF).

Helicinanilid $C_{19}H_{21}NO_6 + H_2O$. *B.* Durch Erwärmen von Helicin mit Anilin (SCHIFF, *A.* 154, 31). — Gelbes Pulver, löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, zunächst in Glykose und Salhydranilid und dann in Anilin und Salicylaldehyd. Geht beim Erhitzen mit Anilin auf 100—120° über in das

Dianilid $C_{25}H_{26}N_2O_5$. Gelbbraunes, amorphes Pulver. Wird von verdünnter Schwefelsäure viel schwieriger zersetzt als das Monoanilid (SCHIFF).

Tetracetylanilid $C_{27}H_{29}NO_{10} = C_{19}H_{17}(C_2H_3O)_4NO_6$. *D.* Durch Erhitzen von Tetracetylhelicin mit Anilin auf 80° (SCHIFF). — Gelblichweiſses, sandiges Pulver. Löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

Benzoylhelicindianilid $C_{32}H_{30}N_2O_6 = C_{25}H_{25}(C_7H_5O)N_2O_5$. *B.* Aus Benzoylhelicin und Anilin bei 150° (SCHIFF, *A.* 154, 36). — Braune Harzmasse.

Tetrabenzoylhelicindianilid $C_{53}H_{42}N_2O_6 = C_{25}H_{22}(C_7H_5O)_4N_2O_5$. *B.* Aus Tetrabenzoylhelicin und Anilin bei 150° (SCHIFF). — Braune Harzkügelchen, wenig löslich in heiſsem Alkohol.

Helicintoluid $C_{20}H_{23}NO_6$ (SCHIFF). Liefert, beim Behandeln mit Anilin, ein **Anilidtoluid** $C_{26}H_{28}N_2O_5$.

Tetracetylhelicintoluid $C_{28}H_{31}NO_{10} = C_{20}H_{19}(C_2H_3O)_4NO_6$. Das Tetracetylhelicinanilid liefert, beim Erhitzen mit Toluidin auf 170°, ein **Anilidtoluid** $C_{34}H_{36}N_2O_9$ (SCHIFF). — Liefert, beim Kochen mit Magnesia und Wasser, Magnesiumacetat, 1 Mol. Acetanilid und 1 Mol. Acettoluid.

Tetrabenzoylhelicintoluid $C_{48}H_{39}NO_6$. *B.* Aus Tetrabenzoylhelicin und Toluidin bei 100° (SCHIFF). — Amorphes, braunes Pulver, löslich in Alkohol.

Tetrabenzoylhelicinditoluid $C_{55}H_{46}N_2O_9$. *B.* Aus Tetrabenzoylhelicin und p-Toluidin bei 150° (SCHIFF). — Fast schwarze, pechartige Masse.

Helicoïdin $C_{26}H_{34}O_{14}$. *B.* Beim Auflösen von Salicin in Salpetersäure von 12° B. (PIRIA). $2C_{13}H_{18}O_7 + O = C_{26}H_{34}O_{14} + H_2O$. — Nadeln. Aehnelt dem Helicin. Wird durch Säuren, Alkalien und Fermente in Glykose, Saligenin und Salicylaldehyd gespalten.

Oktacetylhelicoïdin $C_{42}H_{50}O_{22} = C_{26}H_{26}(C_2H_3O)_8O_{14}$. *D.* Durch Erwärmen von Helicoïdin mit Essigsäureanhydrid auf 100° (SCHIFF, *A.* 154, 28). — Drusenförmige Aggregate. Schmelzp.: 80°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Helicoïdindianilid $C_{38}H_{44}N_2O_{12}$. *D.* Durch Erwärmen von Helicoïdin mit Anilin auf 60—80° (SCHIFF). — Gelbe, amorphe Masse.

5-Chlorsalicylaldehyd $C_7H_5ClO_2 = OH.C_6H_3Cl.CHO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Salicylaldehyd (PIRIA, *A.* 30, 169; LÖWIG, *Berz. Jahresb.* 20, 311). — Rechwinklige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99,5° (BRADLEY, DAINS, *Am.* 14, 295). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (BERTAGNINI, *A.* 85, 196). — $Ba(C_7H_4ClO_2)_2 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver.

Chlorhelicin $C_{13}H_{15}ClO_7 + {}^1/_2H_2O$ (?). *D.* Durch Behandeln von Helicin mit Chlorwasser (PIRIA, *A.* 56, 72). — Scheidet sich aus der wässerigen Lösung, je nach dem Krystallwassergehalt, als amorphe, gelatinöse Masse oder in kleinen Nadeln ab. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heiſsem Wasser und in Alkohol. Zerfällt, beim Behandeln mit Säuren oder mit Synaptas, in Glykose und Chlorsalicylaldehyd.

Durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Helicin erhielt PIRIA ein isomeres Chlorhelicin, das als körnige Masse ausfiel. Es löste sich nicht in Wasser und kaum in siedendem Alkohol. Von Alkalien, verdünnten Säuren und Synaptas wurde es nicht angegriffen.

3,5-**Dichlorsalicylaldehyd** $C_7H_4Cl_2O_2 = OH.C_6H_2Cl_2.CHO$. *B.* Durch Einwirkung von überschüssigem Chlorwasser auf Salicylaldehyd (LÖWIG; BRADLEY, DAINS, *Am.* 14, 295). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172° (Br., D.). Oel.

5-**Bromsalicylaldehyd** $C_7H_5BrO_2 = OH.C_6H_3Br.CHO$. *B.* Beim Uebergiefsen von Salicylaldehyd mit Brom (PIRIA, *A.* 30, 171; LÖWIG, *P.* 46, 57; HEERLEIN, *Berz. Jahresb.* 25, 484). Bei der Einwirkung von PBr_5 auf Salicylaldehyd (HENRY, *B.* 2, 275). Aus Disalicylaldehyd und Brom (BRADLEY, *B.* 22, 1135). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 104—105° (BRADLEY). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (BERTAGNINI).

Methyläther $C_8H_7BrO_2 = CH_3O.C_6H_3Br.CHO$. *D.* Durch Versetzen von Salicylaldehydmethyläther mit Brom (PERKIN, *A.* 145, 304). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113—114,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem.

Aethyläther $C_9H_9BrO_2 = C_2H_5O.C_6H_3Br.CHO$. Flache, schiefe Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 67—68° (PERKIN). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Bromhelicin $C_{13}H_{15}BrO_7 + H_2O$. Gelatinös; trocknet zu einem schmutzigweifsen, amorphen Pulver aus (PIRIA).

3,5-**Dibromsalicylaldehyd** $C_7H_4Br_2O_2 = OH.C_6H_2Br_2.CHO$. *B.* Beim Behandeln von Salicylaldehyd mit überschüssigem Brom (HEERLEIN, *Berz. Jahresb.* 25, 486). Mit 2 Mol. Bromwasser liefert Salicylaldehyd Dibromsalicylaldehyd. Nimmt man mehr Bromwasser, so erhält man Tribromphenol (WERNER, *Bl.* 46, 277). Aus Disalicylaldehyd und Brom (BRADLEY, *B.* 22, 1135). — Hellgelbliche, lange, quadratische Prismen. Schmelzp.: 82 bis 83° (BRADLEY); 85° (TUMMELEY, *A.* 251, 170). Sublimirt in Blättchen und Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Unlöslich in Wasser.

Nitrosalicylaldehyd $C_7H_5NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CHO$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Salicylaldehyd mit 3 Thln. Salpetersäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, entstehen 3- und 5-Nitrosalicylaldehyd (MAZZARA, *J.* 1876, 488; vgl. LÖWIG, *Berz. Jahresb.* 20, 314; BRIGEL, *A.* 135, 169). — *D.* Man giefst langsam 1,5 Thle. rauchende Salpetersäure in ein eiskalt gehaltenes Gemisch aus 1 Thl. Salicylaldehyd und 5 Thln. Eisessig, lässt die Temperatur des Gemisches auf 40—45° steigen und giefst dann in Eiswasser. 100 Thle. des Niederschlages löst man, unter Erwärmen, in 270 Thln. Wasser und 25 Thln. NaOH und lässt 12 Stunden stehen. Die auskrystallisirten Natriumsalze werden in der kleinsten Menge heifsen Wassers gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz des 5-Nitroaldehydes (MILLER, *B.* 20, 1928). Man kann die beiden Aldehyde auch durch $NaHSO_3$ trennen (TÄGE, *B.* 20, 2109). Der 5-Nitrosalicylaldehyd bildet mit $NaHSO_3$ eine feste Verbindung, der 3-Aldehyd nicht (vgl. BERTAGNINI, *A.* 85, 96).

a. 3-Nitroaldehyd. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 109—110°. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu 3-Nitrosalicylsäure oxydirt. — Na.$\bar{A}$. Orangerothe, feine Nadeln (MILLER). — Ba.$\bar{A}_2$ + 2HO_2. Gelbrothe Prismen (MAZZARA).

Methylester $C_8H_7NO_4 = CH_3O.C_7H_4N_3$. Glänzende, gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 102° (MILLER, KINKELIN, *B.* 22, 1709).

Acetat. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitrosalicylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (TÄGE, *B.* 20, 2110). — Schmelzp.: 110°. Wird durch Kochen mit Wasser verseift.

b. 5-Nitroaldehyd. Nadeln. Schmelzp.: 126° (MILLER). Wird von Cr_3O zu 5-Nitrosalicylsäure oxydirt. — Na.$\bar{A}$ + 2H_2O. Gelbe, feine Nadeln (MILLER). — Ba.$\bar{A}_3$ + 6H_2O. Gelbe Prismen (MAZZARA). Krystallisirt auch mit 3H_2O (TÄGE).

Methyläther $C_8H_7NO_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$. *B.* Durch Auflösen von Salicylaldehydmethyläther in rauchender Salpetersäure (VOSWINCKEL, *B.* 15, 2027) bei höchstens 15° (SCHNELL, *B.* 17, 1382). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 82° (V.); 89—90° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetat. Schmelzp.: 112° (TÄGE). Sublimirbar.

Hydrazosalicylaldehyd $C_{14}H_{12}N_2O_4 = [OH.C_6H_3(CHO).NH]_2$. *B.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitrosalicylaldehyd mit Natriumamalgam (BRIGEL, *A.* 135, 169). — Feines, rothbraunes, amorphes Pulver. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol; löslich in Ammoniak. Wird beim Kochen mit starker Salzsäure zersetzt.

β-**Trithiosalicylaldehyd** $(C_7H_6OS)_3 = (OH.C_6H_4.CHS)_3$. *B.* Man vermischt ein gut gekühltes Gemisch mit 20 ccm alkoholischer Salzsäure und 80 ccm Alkohol mit einer stark gekühlten Lösung von 10 g Salicylaldehyd in 15 ccm Alkohol und leitet bei -10^0 bis -12^0 $2^1/_2$ Stunden lang H_2S ein (KOPP, *A.* 277, 343). Man lässt $2^1/_2$ Stunden im Kältegemisch stehen und verdunstet dann die Lösung an der Luft. — Krystallisirt, aus Alkohol, mit $3C_2H_5.OH$ in glänzenden, durchsichtigen Blättchen. Schmelzp.: 210°. Fast unlöslich in Benzol. Wird durch Jod nicht in eine isomere Verbindung umgewandelt. Beim Erhitzen für sich oder mit Metallen entsteht Dioxystilben $C_{14}H_{12}O_2$. — $(Na.C_7H_5OS)_3$. Glänzende Blättchen.

Trithiosalicylaldehydtrimethyläther $(C_8H_8SO)_3 = (CH_3O.C_6H_4.CHS)_3$.

a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Sättigen einer Lösung von Salicylaldehydmethyläther in (100 Thln.) Alkohol und (10 Thln.) konc. Salzsäure mit H_2S (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1446). — Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Eisessig, noch schwerer in Alkohol. Wird durch Jod in das β-Derivat umgewandelt.

b. β-Derivat. *B.* Siehe das α-Derivat (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1446). — Schmelzpunkt: 224°. Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Alkohol, Aether und kaltem Eisessig.

Poly-Thiosalicylaldehydmethyläther $(C_8H_8SO)_x$. *B.* Aus Salicylaldehydmethyläther und farblosem $(NH_4)_2S$ (BAUMANN, FROMM). — Pulver. Schmelzp.: 85—88°. Leicht löslich in Benzol. Beim Erhitzen auf 145° entsteht Di-o-Oxystilbendimethyläther $C_{16}H_{16}O_2$, bei 270° entsteht Tetraoxytetraphenylthiophen-Tetramethyläther $C_{28}H_{16}S(OCH_3)_4$.

Trithiosalicylaldehydtriisobutyläther $(C_{11}H_{14}SO)_3 = ([CH_3]_2CH.CH_2.O:C_6H_4.CHS)_3$.

a. α-Derivat. *B.* Beim Sättigen einer stark gekühlten Lösung von (10 g) Salicylaldehydisobutyläther in (100 ccm) Alkohol und (5 ccm) konc. Salzsäure mit H_2S (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1449). — Feine Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 142°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Aether, noch schwerer in Alkohol und Eisessig.

b. β-Derivat. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von (10 g) Salicylaldehydisobutyläther in (100 ccm) Alkohol und (10 ccm) Salzsäure mit H_2S bei Zimmertemperatur (BAUMANN, FROMM). — Blättchen und Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 162—163°. Krystallisirt aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6 in Blättchen, die bei 148—150° schmelzen.

β-**Trithiosalicylaldehyddibenzoat** $(C_{14}H_{10}SO_2)_3 = (C_7H_5O_2.C_6H_4.CHS)_3$. *B.* Bei längerem Einleiten von H_2S in eine Lösung von 1 Thl. Salicylaldehydbenzoat in 10 Thln. absol. Alkohol entsteht polymeres Thiosalicylaldehydbenzoat $(C_7H_5O.C_6H_4.CHS)_x$, das bei 95—98° schmilzt, sich sehr leicht in $CHCl_3$ und C_2H_5J, aber sehr schwer in Aether und Alkohol löst (KOPP, *A.* 277, 346). Bei mehrtägigem Stehen der mit etwas Jod versetzten Lösung desselben in C_2H_5J entsteht β-Trithiosalicylaldehydtribenzoat (K.). — Nadeln. Schmelzp.: 218°. Kaum löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether, leicht in $CHCl_3$.

Bromthiosalicylaldehyd $C_7H_5BrOS = OH.C_6H_3Br.CHS$ und **Dibromthiosalicylaldehyd** $C_7H_4Br_2OS.H_2S$ entstehen, wenn man Brom- oder Dibromsalicylaldehyd in Alkohol löst, die Lösung mit NH_3 sättigt und dann H_2S einleitet (HEERLEIN, *Berz. Jahresb.* 24, 487). — Beide Körper sind amorph und lösen sich in Kalilauge unter Zersetzung.

Salicylaldehyd und Ammoniak. Salicylaldehyd absorbirt 1 Mol. Ammoniakgas unter Bildung von $C_7H_6O_2.NH_3$. Die Masse schmilzt bei 30°, erstarrt wieder bei 100° und ist dann in Hydrosalicylamid übergegangen (HERZFELD, *B.* 10, 1270).

Hydrosalicylamid (Salicylimid) $C_{21}H_{18}N_2O_3 = (OH.C_6H_4.CH)_3N_2$. *B.* Beim Schütteln von (1 Thl.) Salicylaldehyd mit (3—4 Vol.) Alkohol) und (1 Thl.) wässerigem Ammoniak (ETTLING, *A.* 35, 261). — Hochgelbe Krystalle. Schmelzp.: 156° (PAAL, SENNINGER, *B.* 27, 1801; vgl. HERZFELD, *B.* 10, 1271). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in 50 Thln. heifsem Alkohol. Wird von verdünnten Säuren und Alkalien, in der Kälte, nicht angegriffen, zerfällt aber, beim Erwärmen mit koncentrirten Säuren oder starker Kalilauge, in NH_3 und Salicylaldehyd. Das trockene Hydrosalicylamid absorbirt 3 Mol. Salzsäuregas; die entstandene Verbindung zerfällt an feuchter Luft in Salicylaldehyd und NH_4Cl (BODE, *J.* 1857, 318). Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Hydrosalicylamid mit Schwefelammonium entsteht die in hochgelben Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{21}H_{18}N_2SO_2$, die sich nicht in Wasser und Aether, aber leicht in Alkohol löst. Säuren entwickeln daraus H_2S (BODE). Hydrosalicylimid verbindet sich mit Basen. Aus einer ammoniakalischen Lösung von Hydrosalicylamid werden durch Bleizucker gelbe Flocken gefällt (ETTLING). — $Fe.C_{21}H_{15}N_2O_3.NH_3$. *B.* Man fällt eine mit NH_3 versetzte Lösung von Hydrosalicylamid in Alkohol mit Eisenchlorid, dem

vorher Weinsäure und NH_3 zugesetzt worden sind. — Gelbrother Niederschlag; wird durch sehr verdünnte Säuren, in der Kälte, nicht angegriffen, beim Erwärmen wird aber Salicylaldehyd abgeschieden (E.). — $Cu_3(C_{21}H_{15}N_2O_3)_2.2NH_3$. *B.* Durch Fällen von Hydrosalicylamid mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferacetat. — Dunkelgrüne, stark glänzende Blättchen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Löst sich unzersetzt in verdünnter HCl und wird daraus durch Alkalien gefällt. Wird von verdünnter Kalilauge, selbst bei Siedehitze, nur langsam zerlegt, zerfällt aber beim Erwärmen mit starken Säuren in CuO, NH_3 und Salicylaldehyd.

Hydrosalicylamidtriäthyläther $C_{27}H_{30}N_2O_3 = (C_2H_5O.C_6H_4.CH)_3.N_2$. *B.* Bei 10—12stündigem Stehen von Salicylaldehydäthyläther mit alkoholischem Ammoniak (PERKIN, *A.* 145, 308). — Kleine, schiefe Prismen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Löst sich in Salzsäure, aber nicht in kalter Kalilauge. Geht, beim Erhitzen auf 160—165°, über in das isomere

Aethylsalidin $C_{27}H_{30}N_2O_3$. Amorph. Das salzsaure Salz ist amorph, leicht löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $(C_{27}H_{30}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Blassorangefarbenes, schwach krystallinisches Pulver.

Trichlorhydrosalicylamid $C_{21}H_{15}Cl_3N_2O_3 = (OH.C_6H_3Cl.CH)_3N_2$. *B.* Beim Ueberleiten von Ammoniakgas über Chlorsalicylaldehyd (PIRIA, *A.* 30, 173). — Kleine, gelbe Schuppen (aus Aether). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren, in NH_3 und Chlorsalicylaldehyd.

Tribromhydrosalicylamid $C_{21}H_{15}Br_3N_2O_3$. *B.* Aus Bromsalicylaldehyd und NH_3 (PIRIA). — Gleicht vollkommen dem Trichlorsalicylamid.

Salicylaldehyd-Methylamid $C_8H_9NO = OH.C_6H_4.CH:N.CH_3$. *B.* Aus Salicylaldehyd und (1 Mol.) Methylamin (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 21, 1553). — Gelbes Oel. Siedep.: 229°. Wird durch Alkalien, oder Säuren, schon in der Kälte, in Salicylaldehyd und Methylamin zerlegt.

Aethylamid $C_9H_{11}NO = OH.C_6H_4.CH:N.C_2H_5$. Gelbes Oel. Siedep.: 237° (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 21, 1554). Unlöslich in Wasser.

o-Oxybenzalaminoacetal $C_{13}H_{19}NO_3 = OH.C_6H_4.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *B.* Au Salicylaldehyd und Aminoacetal (HELLER, *B.* 27, 3101). — Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 32°s Siedep.: 188° (kor.) bei 15 mm.

Isoamylamin wirkt sehr lebhaft auf Salicylaldehyd ein. — Mit Kupfersalicylür $Cu(O.C_6H_4.CHO)_2$ verbindet es sich heftig zu **Kupfersalhydramylid** $Cu(O.C_6H_4.CH.N.C_5H_{11})_2$, einem gelbgrünen Krystallpulver (SCHIFF, *A.* 150, 197).

Di-o-Oxybenzylidenäthylendiamin $C_{16}H_{16}N_2O_2 = (OH.C_6H_4.CH:N)_2.C_2H_4$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd mit Aethylendiamin (MASON, *B.* *B.* 20, 271). — Tafeln. Schmelzp.: 125—126°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Wird durch Erwärmen mit Säuren zersetzt.

Dimethyläther $C_{18}H_{20}N_2O_2 = (CH_3O.C_6H_4.CH:N)_2.C_2H_4$. *B.* Aus Salicylaldehydmethyläther und Aethylendiamin bei 120° (MASON). — Rhomboëder (aus absol. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Wird durch Säuren leicht zerlegt.

Bis-o-Oxybenzylidendiaminopentamethylentetramin $C_{19}H_{22}N_6O_2 = (CH_2)_5.N_2(:N.N:CH.C_6H_4.OH)_2$. *B.* Bei 12stündigem Stehen einer alkalischen Lösung von Diaminopentamethylendiamin mit (2 Mol.) Salicylaldehyd (DUDEN, SCHARFF, *A.* 288, 234). Man fällt durch CO_2. — Glänzende Nadeln (aus Aether + $CHCl_3$). Schmelzp.: 213°. Sehr schwer löslich in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Wird, durch Erwärmen mit Mineralsäuren, in NH_3, N_2H_4, Formaldehyd und Salicylaldehyd zerlegt.

Tris-o-Oxybenzylidentriaminotrimethylentriamin $C_{24}H_{24}N_6O_3 = OH.C_6H_4.CH:N.N\left\langle\begin{matrix}CH_2.N(N.CH.C_6H_4.OH)\\CH_2.N(N.CH.C_6H_4.OH)\end{matrix}\right\rangle CH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Triaminotrimethylentriamin mit Salicylaldehyd (DUDEN, SCHARFF, *A.* 288, 239). Man fällt durch CO_2. — Lange Nadeln (aus $CHCl_3$ + Aether). Schmelzp.: 139—140°. Fast unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren, in N_2H_4, Formaldehyd und Salicylaldehyd.

Salhydranilid $C_{13}H_{11}NO = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Salicylaldehyd mit Anilin (SCHISCHKOW, *A.* 104, 373; SCHIFF, *A.* 150, 194). — Hellgelbe, trimetrische (DUPARC, *A.* 266, 140) Krystalle. Schmelzp.: 50,5° (EMMERICH, *A.* 241, 344). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Indifferent.

Kupfersalhydranilid $Cu(O.C_6H_4.CH:N.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Uebergiefsen von Kupfersalicylür $(C_7H_5O_2)_2Cu$ mit Anilin (SCHIFF, *A.* 150, 197). — Olivengrünes, unlösliches Krystallpulver. Wird von verdünnten Säuren in CuO und Salhydranilid zerlegt.

Salhydranilid verbindet sich mit Blausäure zu $C_{13}H_{11}NO.HCN$. Diese Verbindung bildet Blättchen, die sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether lösen (HAARMANN, *B.* 6, 339).

o-Oxybenzal-p-Nitrosoanilid $C_{13}H_{10}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4(NO)$. *B.* Aus Salicylaldehyd und p-Nitrosoanilin bei 100° (FISCHER, *A.* 286, 153). — Braune Krystalle. Schmelzp.: 245°. Sehr schwer löslich.

Salhydranilidäthyläther $C_{15}H_{15}NO = C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$. *B.* Aus Salicylaldehydäthyläther und Anilin (SCHIFF, *A.* 150, 195). — Dickes Oel. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol und Aether. Indifferent.

5-Bromsalhydranilid $C_{13}H_{10}BrNO = OH.C_6H_3Br.CH.N.C_6H_5$. *B.* Aus Bromsalicylaldehyd und Anilin (HAARMANN, *B.* 6, 339). — Ziegelrothe Nadeln (aus Alkohol).

Salhydronitranilid $C_{13}H_{10}N_2O_3 = OH.C_6H_4.CH.N.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus Salicylaldehyd und p-Nitranilin (HAARMANN). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 115°.

Salhydräthylanilid $C_{23}H_{26}N_2O = OH.C_6H_4.CH\left(N\langle{}^{C_2H_5}_{C_6H_5}\right)_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Aethylanilin (SCHIFF, *A.* 150, 195). — Braungelbes Oel.

Salhydräthylanilidäthyläther $C_{25}H_{30}N_2O = C_2H_5O.C_6H_4.CH\left(N\langle{}^{C_2H_5}_{C_6H_5}\right)_2$. *B.* Aus Salicylaldehydäthyläther und Aethylanilin (SCHIFF). — Oel, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Salicylaläthylenanilin $C_{21}H_{20}N_2O = OH.C_6H_4.CH\langle{}^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}\rangle C_2H_4$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Aethylenanilin $C_2H_4(NH.C_6H_5)_2$ bei 110° (MOOS, *B.* 20, 733). — Seideglänzende Nadeln (aus absol. Alkohol + Ligroïn). Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, weniger in Benzol, schwer in Ligroïn.

p-Salhydrotoluid $C_{14}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Salicylaldehyd und p-Toluidin (JAILLARD, *Z.* 1865, 440). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. — $(C_{14}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

o-Oxybenzylidenbenzylamin $C_{14}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH:N.CH_2.C_6H_5$. Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 29° (MASON, WINDER, *Soc.* 65, 191). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

β-Salhydronaphtalid (Oxybenzyliden-β-Naphtylamin) $C_{17}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_7$. *B.* Aus Salicylaldehyd und β-Naphtylamin (EMMERICH, *A.* 241, 351). — Rothgelbe Nadeln und Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°. Löslich in viel Alkohol, in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn, schwerer in Aether.

Oxybenzyliden-1-Brom-2-Aminonaphtalin $C_{17}H_{12}BrNO = C_{10}H_6Br.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Thionyl-1-Brom-2-Aminonaphtalin und Salicylaldehyd (MICHAELIS, *A.* 274, 257). — Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145°.

o-Oxybenzylidenbenzhydrylamin $C_{20}H_{17}NO = OH.C_6H_4.CH:N.CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Benzhydrylamin (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2170). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°.

o-Oxybenzyliden-p-Aminotriphenylmethan $C_{26}H_{21}NO = (C_6H_5)_2CH.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH$. Glänzende, gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 138° (O. FISCHER, ALBERT, *B.* 26, 3082).

o-Oxybenzylidenaminophenol $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.OH$.

a. o-Aminoderivat. *B.* Aus o-Aminophenol, gelöst in verd. Essigsäure, und Salicylaldehyd (HÄGELE, *B.* 25, 2755; 26, 394). — Feine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol.

b. p-Aminoderivat. Gelbe bis gelbrothe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 135° (HÄGELE).

Methoxybenzylidenaminophenol $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.OH$.

a. o-Aminoderivat. Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 89° (HÄGELE).

b. p-Aminoderivat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188° (HÄGELE). Leicht löslich in Aether und Benzol.

2-o-Oxybenzolamino-5-Tolylamino-p-Aminophenoläthyläther $C_{22}H_{22}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_3(CH_3).NH.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Aus dem entsprechenden Aminophenoläther und Salicylaldehyd (JACOBSON, *A.* 287, 167). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

o-Oxybenzylidenaminobenzylalkohol $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_4(OH).CH:N.C_6H_4.CH_2.OH$.

a. o-Aminoderivat. Nadeln. Schmelzp.: 117° (PAAL, LAUDENHEIMER, *B.* 25, 2971). Schwer löslich in Ligroïn.

b. p-Aminoderivat. Goldgelbe Tafeln und Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 155° (O. u. G. FISCHER, *B.* 28, 881).

o-Oxybenzyliden-p-Diaminobenzylsulfid $C_{28}H_{24}N_2O_2S = (OH.C_6H_4.CH:C.C_6H_4.NH_2)_2S$. Goldgelbe Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 176—177° (O. und G. FISCHER, *B.* 24, 727; O. FISCHER, *B.* 28, 1339).

Salicylaldehyd und Harnstoff (SCHIFF, *A.* 151, 199). a. **Salicyldiureïd** $C_9H_{12}N_4O_3 + H_2O = OH.C_6H_4.CH(N_2H_3.CO)_2 + H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Harnstofflösung mit Salicylaldehyd. — Kugelige Aggregate kleiner Nadeln. Verliert das Krystallwasser im Vakuum. Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, in seine Komponenten. — $Cu(C_9H_{11}N_4O_3)_2$. Grüner, krystallinischer Niederschlag.

Salicyldiureïdäthyläther $C_{11}H_{16}N_4O + H_2O = C_2H_5O.C_6H_4.CH(CO.N_2H_3)_2 + H_2O$. *B.* Aus Salicylaldehydäthyläther und Harnstoff (in koncentrirter, wässeriger Lösung). — Kleine, atlasglänzende Krystalle. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Metallacetaten keine Fällung.

b. **Disalicyltriureïd** $C_{17}H_{20}N_6O_5 = (OH.C_6H_4.CH)_2(N_2H_3.CO)_2(CO.N_2H_2)$. *B.* Durch Schmelzen von Harnstoff mit Salicylaldehyd. — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Die alkoholische Lösung giebt mit Kupferacetat einen olivengrünen, krystallinischen Niederschlag $Cu.C_{17}H_{18}N_6O_5$.

Dioxybenzylidendithiooxamid $C_{16}H_{12}N_2S_2O_2 = C_6H_4(OH).CH\langle{}^{S}_{N}\rangle C.C\langle{}^{S}_{N}\rangle CH.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Erhitzen von (3 g) Salicylaldehyd mit (1 g) Rubeauwasserstoff (EPHRAIM, *B.* 24, 1028). Man versetzt das Reaktionsprodukt mit Alkohol, löst den entstandenen Niederschlag in Natron und fällt die Lösung durch Salzsäure. — Gelb.

Dibenzoylderivat $C_{30}H_{20}N_2S_2O_4 = C_{16}H_{10}N_2S_2O_2(C_7H_5O)_2$. Schmelzpunkt: 156° (EPHRAIM).

Salicylaldehyd und Aminosäuren. **o-Oxybenzylen-m-Aminobenzoësäure** $C_{14}H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von m-aminobenzoësaurem Helicin mit Emulsinlösung bei 40—45°. Wird leichter erhalten durch Versetzen einer 60° warmen, 5—8procentigen Lösung von m-Aminobenzoësäure mit einer warmen, wässerigen Salicylaldehydlösung (SCHIFF, *A.* 210, 114). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 190°. Aeufserst löslich in Alkohol und Benzol. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Wasser. Verbindet sich mit Basen.

Amid $C_{14}H_{12}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO.NH_2$. *B.* Beim Vermischen einer gesättigten, wässerigen Lösung von Salicylaldehyd mit einer verdünnten, wässerigen Lösung von m-Aminobenzamid (SCHIFF, *A.* 218, 188). — Glänzende, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 186°. Reichlich löslich in Alkohol und in warmem Wasser. Zerfällt, bei längerem Kochen, gröfstentheils in Aminobenzamid und Salicylaldehyd.

Verbindung $C_{35}H_{26}N_4O_3$. *B.* Bei 1—1½stündigem Kochen des Amids $C_{14}H_{12}N_2O_2$ mit Benzaldehyd (SCHIFF). — Krystallisirt, aus einem Gemisch von 2 Vol. Phenol und 1 Vol. absolutem Alkohol, in kleinen, gelblichen Schuppen. Nicht unzersetzt schmelzbar. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr leicht löslich in Phenol.

Diacetylderivat $C_{39}H_{32}N_4O_6 = C_{35}H_{26}N_4O_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Bei eintägigem Kochen der Verbindung $C_{35}H_{26}N_4O_3$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (SCHIFF). Man destillirt das überschüssige Acetanhydrid ab und krystallisirt den Rückstand aus heifsem Alkohol um. Hierbei bleibt in der alkoholischen Mutterlauge ein bei 115—118° schmelzender Körper $C_{21}H_{20}N_4O_2$ (?), der sich nicht in Wasser löst. — Gelbes Krystallpulver oder kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 220°. Liefert, beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak, wieder die Verbindung $C_{35}H_{26}N_4O_3$.

Glykosid $C_{20}H_{22}N_2O_7 + 2H_2O = NH_2.CO.C_6H_4.N:CH.C_6H_4O.C_6H_{11}O_5 + 2H_2O$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. m-Aminobenzamid und 2 Thln. Helicin in 10 Thln. warmem Wasser (SCHIFF). — Blättchen. Verliert über H_2SO_4 nur $1H_2O$, den Rest an Wasser bei 110°. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 112,5—113°. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter HCl, in Salicylaldehyd, Glykose und Aminobenzamid.

Derivat des 5-Amino-2-p-Tolylamino-p-Kresoläthyläthers $C_{23}H_{24}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_2(CH_3,OC_2H_5).N:CH.C_6H_4.OH$. Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157° (JACOBSON, PIEPENBRINK, *B.* 27, 2708). Unlöslich in Ligroïn.

Derivat des Diaminodimethylbiphenyldioläthyläthers $C_{30}H_{28}N_2O_3 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_3(CH_3).C_6H_2(CH_3,OC_2H_5).N:CH.C_6H_4.OH$. a. mp-Derivat. Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 127° (JACOBSON, PIEPENBRINK, *B.* 27, 2705).

b. pp-Derivat. Goldgelbe, glänzende Krystalle (aus Fuselöl). Schmelzp.: 106° (JACOBSON, PIEPENBRINK, *B.* 27, 2713). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig löslich in Aether und Ligroïn.

o-Oxybenzylenaminosalicylsäure $C_{14}H_{11}NO_4 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_3(OH).CO_2H$. *B.* Beim Versetzen äquivalenter Mengen salzsaurer 5-Aminosalicylsäure mit Salicylaldehyd und (1 Mol.) Natronlauge (SCHIFF, *A.* 210, 116). — Nadeln, die sich beim Trocknen chromgelb färben. Schmilzt bei 245° unter Zersetzung. Aeufserst löslich in Alkohol und Benzol.

Salicylaldehyd und Blausäure. **Salicylaldehydmethylätherhydrocyanid** $C_9H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CN$. *D.* Man versetzt eine ätherische Lösung von Salicylaldehydmethyläther mit 1 Mol. KCN und giebt, unter Abkühlen, (1 Mol.) konc. HCl hinzu. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt (VOSWINCKEL, *B.* 15, 2025). — Durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 71°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Liefert mit NH_3 das Imid $C_{18}H_{17}N_3O_2$ und mit Anilin das Derivat $C_{15}H_{14}N_2O$.

o-Methoxylphenyliminoessigsäurenitril $C_{18}H_{17}N_3O_2 = NH[CH(CN).C_6H_4.OCH_3]_2$. *B.* Beim Erhitzen des Hydrocyanids $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CN$ mit alkoholischem Ammoniak auf 60—70° (VOSWINCKEL). $2C_9H_9NO_2 + NH_3 = C_{18}H_{17}N_3O_2 + 2H_2O$. — Täfelchen (aus $CHCl_3$ und Alkohol). Schmelzp.: 123°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn; leicht löslich in Benzol. Verändert sich beim Liegen an der Luft und zeigt dann einen höheren Schmelzpunkt.

o-Methoxylphenylanilidessigsäurenitril $C_{15}H_{14}N_2O = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.C_6H_5).CN$. *B.* Durch Erhitzen gleicher Moleküle des Hydrocyanids $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CN$ und Anilin mit etwas Alkohol auf 100° (VOSWINCKEL). — Sechsseitige Tafeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 61°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Cyanosalicyl $C_8H_5NO_2 = OH.C_6H_3(CN).CHO$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von Bromcyan auf eine Lösung von Kaliumsalicylür $C_7H_5O_2.K$ in absolutem Alkohol (CAHOURS, *A.* 108, 318). — Gelbliche Schuppen. Löslich in Alkohol. Sehr schwache Base.

Beim Behandeln von Kupfersalicylür mit einer koncentrirten, wässerigen Lösung von Chlorcyan beobachtete SCHIFF (*A.* 150, 199) die Bildung von Salicylaldehyd. $(C_7H_5O_2)_2Cu + 2CNCl + 2H_2O = 2C_7H_6O_2 + CuCl_2 + 2CNOH$. Wurde Chlorcyan über Kupfersalicylür bei 100—102° geleitet, so entstand Chlorsalicylaldehyd (SCHIFF). $(C_7H_5O_2)_2Cu + 2CNCl = 2C_7H_5ClO_2 + Cu(CN)_2$.

Gelbes Hydrocyansalid $C_{22}H_{16}N_2O_3$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Hydrosalicylamid mit Blausäure und Salzsäure (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* 136, 170). $C_{21}H_{18}N_2O_3 + CNH + HCl = C_{22}H_{16}N_2O_3 + NH_4Cl$. — Orangegelbe, sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol. Indifferent. Sehr beständig. Löst sich in Kalilauge und entwickelt, beim Kochen damit, Ammoniak. Wird von Barytwasser und Salzsäure, selbst bei hoher Temperatur, nicht angegriffen.

Braunes Hydrocyansalid $C_{22}H_{16}N_2O_3$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von gelbem Hydrocyansalid mit Alkohol (BEILSTEIN, REINECKE). — Lange, stark glänzende, braune Nadeln. In Alkohol viel leichter löslich, als die gelbe Modifikation. Sehr beständig.

Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O_4$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd mit etwas Cyanammonium (HAARMANN, *B.* 6, 341). $3C_7H_6O_2 + NH_3 + HCN = C_{22}H_{18}N_2O_4 + 2H_2O$. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 143°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Verbindung $C_{29}H_{21}N_3O_3$. *B.* Durch Zusammenbringen von trockenem Cyanammonium mit den Dämpfen von Salicylaldehyd, bei gewöhnlicher Temperatur (HAARMANN). $4C_7H_6O_2 + 2NH_3 + HCN = C_{29}H_{21}N_3O_3 + 5H_2O$. — Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und kalter Kalilauge. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirten Säuren oder Alkalien, in NH_3, HCN und Salicylaldehyd.

Verbindung gebildet aus Salicylaldehyd, p-Nitranilin und Blausäure: HAARMANN.

Hydrazinderivate des Salicylaldehyds. **o-Oxybenzalazin** $C_{14}H_{12}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH\langle{}^{N}_{N}\rangle CH.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von Hydrazinsulfat mit Salicylaldehyd (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 48). — Silberglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol.

o-Oxybenzyliden-2,4,6-Trinitro-m-Aethoxyphenylhydrazon $C_{15}H_{13}N_5O_8 = C_2H_5O.C_6H(NO_2)_3.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Analog dem Benzylidenderivat (PURGOTTI, *G.* 25 [2] 503). — Orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 217—218°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

o-Oxybenzylidencyanessigsäurehydrazid $C_{10}H_9N_3O_2 = CN.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169° (ROTHENBURG, *B.* 27, 688).

Oxybenzylidenallylthiosemicarbazid $C_{11}H_{13}N_3S = NH(C_3H_5).CS.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 149—150° (HEMPEL, *B.* 27, 626).

Oxybenzylidenphenylthiosemicarbazid $C_{14}H_{13}N_3SO = NH(C_6H_5).CS.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. Stäbchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 183° (PULVERMACHER, *B.* 27, 616). Unlöslich in Ligroïn.

o-Oxybenzalglykolylhydrazid $C_9H_{10}N_2O_3 = OH.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Aus Glykolhydrazid und Salicylaldehyd (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 368). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220—221°.

o-Oxybenzalbenzoylhydrazin $C_{14}H_{12}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH:N.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 182° (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 302).

Salicyl-m-Hydrazonbenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2O_3 = OH.C_6H_4.CH:N.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus Salicylaldehyd und m-Hydrazinbenzoësäure (TIEMANN, *B.* 23, 3017). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, mit Zinkstaub (und Schwefelsäure), m-Aminobenzoësäure und 1[1]-Amino-o-Kresol $OH.C_6H_4.CH_2.NH_2$.

Hydroxylaminderivate des Salicylaldehyds. **Salicylaldoxim** $C_7H_7NO_2 = \begin{matrix}OH.C_6H_4.CH\\ \vdots \\ HO.N\end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 20 g Salicylaldehyd in 30 g Alkohol mit einer koncentrirten Lösung von 15 g Hydroxylaminsalz und der nöthigen Menge Soda (LACH, *B.* 16, 1782). Man lässt 24 Stunden stehen, säuert dann schwach mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand abgepresst und aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzp.: 57°. Nicht destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Leicht löslich in verd. HCl; zerfällt, beim Erwärmen damit, in Salicylaldehyd und $NH_2(OH)$. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, ein bei 252° siedendes, flüssiges Acetylderivat. Acetylchlorid erzeugt bei 100° einen Körper, der mit Natronlauge Salicylamid liefert. Benzoylchlorid erzeugt zunächst Benzoylsalicylaldoxim $OH.C_6H_4.CH:N.O.CO.C_6H_5$, dann Benzoylsalicylsäurenitril. — $Na_2.C_7H_5NO_2 + 3H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Kleine, perlmutterglänzende Schüppchen, erhalten durch Kochen von Salicylaldoxim mit Natriumäthylat. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich rasch an der Luft. — $C_7H_7NO_2.HCl$. *D.* Man leitet trockenes Chlorwasserstoffgas in eine ätherische Lösung von Salicylaldoxim. — Absorbirt an der Luft rasch Feuchtigkeit. Scheidet, mit Wasser in Berührung, sofort Salicylaldoxim ab.

Methyläther (o-Anisaldoxim) $C_8H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.OH$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 92° (GOLDSCHMIDT, ERNST, *B.* 23, 2740).

Dimethyläther $C_9H_{11}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.OCH_3$. *D.* Aus dem Natriumsalz und Methyljodid (LACH). — Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.OH$. Prismen. Schmelzp.: 57—59° (LÖW, *M.* 12, 396). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Schmelzp.: 123—125°. Wird von Wasser sofort zerlegt.

Diäthyläther $C_{11}H_{15}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.OC_2H_5$. Gelbliches Oel (LACH).

Benzyläther $C_{14}H_{13}NO_2$. a. O-Benzyläther $OH.C_6H_4.CH:N.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Salicylaldoxim mit Benzylchlorid und Natriumäthylat oder aus Salicylaldehyd und α-Benzylhydroxylamin (BECKMANN, *B.* 23, 3321). — Feine Nädelchen (aus warmem Alkohol). Schmelzp.: 62—63°.

b. N-Benzyläther $OH.C_6H_4.CH\langle\begin{matrix}N.CH_2.C_6H_5\\ \dot{O}\end{matrix}$. *B.* Aus Salicylaldehyd und β-Benzylhydroxylamin (BECKMANN, *B.* 23, 3321). — Glänzende Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 101—102° (BECKMANN, *B.* 26, 2626). Benzoylchlorid erzeugt Benzoësalicylsäurebenzylamid. Mit Benzoylchlorid (Alkohol und $NaHCO_3$) entsteht, in der Kälte, Salicylaldoxim-N-Benzylätherbenzoat; mit Benzoylchlorid + Natronlauge entsteht Dibenzoyl-β-Benzylhydroxylamin.

Dibenzyläther $C_{21}H_{19}NO_2 = C_6H_5.CH_2.O.C_6H_4.CH:N.O.CH_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 34° (BECKMANN, *B.* 26, 2625). Benzoylchlorid erzeugt Salicylaldoximbenzylätherbenzoat $C_7H_5O_2.C_6H_4.CH:N.O.C_7H_7$.

Acetyl-o-Anisaldoxim $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.O.C_2H_3O$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 40° (DOLLFUS, *B.* 25, 1924).

Aldoximphenoxyessigsäure $C_9H_9NO_4 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:N.OH$. *B.* Aus o-aldehydophenoxyessigsaurem Natrium, $NH_3.O.HCl$ und Na_2CO_3, in der Kälte (ELKAN, *B.* 19, 3051). Man säuert nach 24 Stunden an und schüttelt mit Aether aus. — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$.

Helicinaldoxim $C_{13}H_{17}NO_7 + H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:N.OH + H_2O$. *B.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Helicin und salzsaurem Hydroxylamin und so viel Soda, dass die Lösung schwach alkalisch reagirt (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1662). — Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 190°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether, sehr leicht in Säuren und Alkalien. Linksdrehend. Wird durch Emulsin in Glykose und Salicylaldoxim gespalten.

Carbanilido-o-Anisaldoxim $C_{15}H_{14}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus o-Anisaldoxim und Phenylcarbonimid, gelöst in Benzol (GOLDSCHMIDT, ERNST, *B.* 23, 2741). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°.

Dicarbanilidosalicylaldoxim $C_{21}H_{17}N_3O_4 = C_6H_5.NH.O.CO.C_6H_4.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus (1 Mol.) Salicylaldoxim mit (2 Mol.) Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3102). — Schüppchen (aus Benzol). Schmelzp.: 115°.

Tolylcarbonimido-o-Anisaldoxim $C_{16}H_{16}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. a. o-Tolylderivat. *B.* Aus o-Anisaldoxim, gelöst in Aether, und o-Tolylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2094). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 106°. Wird durch Kochen mit Benzol nicht verändert.

b. p-Tolylderivat. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 191° (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN). Beständig.

Benzenylhydrazoximsaliciden $C_{14}H_{12}N_2O_2 = OH.C_6H_4.CH\langle{}^{O.N}_{NH}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Benzenylamidoxim mit Salicylaldehyd (ZIMMER, *B.* 22, 3146). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von $KMnO_4$ zu Salicenylazoximbenzenyl $C_{14}H_{10}N_2O_2$ (s. Bd. II, S. 1503) oxydirt.

Benzoylsalicylaldoxim $C_{14}H_{11}NO_3$. a. Derivat $OH.C_6H_4.CH:N.O.CO.C_6H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen auf 60° von Salicylaldoxim mit Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* 26, 2624). — Nadeln (aus Aether). Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 117°. Beim Erhitzen entsteht Salicylsäurenitril. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid entsteht Benzoylsalicylsäurenitril. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blaugrün gefärbt.

b. Derivat $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.CH:N.OH$. *B.* Aus Salicylaldehydbenzoat $C_7H_5O_2.C_6H_4.CHO$, gelöst in Alkohol, mit $NH_3O.HCl$ und $NaHCO_3$ (BECKMANN, *B.* 26, 2625). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 130°. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid entsteht Benzoylsalicylsäurenitril.

Salicylaldoximbenzylätherbenzoat $C_{21}H_{17}NO_3$. a. Benzoat des O-Benzyläthers $C_6H_5.CO.O.C_6H_4.CH:N.O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Salicylaldoximbenzyläther mit Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* 26, 2626). — Nadeln. Schmelzpunkt 47°.

b. Benzoat des N-Benzyläthers $C_7H_5O_2.C_6H_4.CH\langle{}^{CN.CH_2.C_6H_5}_{\dot{C}}$. *B.* Aus Salicylaldoximbenzoat, gelöst in Alkohol, β-Benzylhydroxylamin und $NaHCO_3$ in der Kälte (BECKMANN, *B.* 26, 2628). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 150°. Benzoylchlorid erzeugt, in der Hitze, Benzoësalicylsäurebenzylamid.

Dibenzoylsalicylaldoxim $C_{21}H_{15}NO_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CH:N.O.C_7H_5O$. *B.* Beim Schütteln von 1 Thl. Salicylaldoxim mit 10 Thln. Natronlauge (von 10%) und 2 Thln. Benzoylchlorid (BECKMANN, *B.* 26, 2625). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Zerfällt, beim Erhitzen, in Benzoësäure und Benzoësalicylsäurenitril.

5-Nitrosalicylaldoxim $C_7H_6N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CH:N.OH$. — $C_7H_6N_2O_4.HCl$. Tafeln (BONE, *B.* 26, 1255).

3,5-Dinitrosalicylaldoxim $C_7H_5N_3O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH:N.OH$. Orangefarbene Tafeln. Schmelzp.: 204° (BONE).

Kondensationsprodukte des Salicylaldehyds. a. **Disalicylaldehyd, Parasalicyl** $C_{14}H_{10}O_3$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Kupfersalicylür $Cu(C_7H_5O_2)_2$ (ETTLING, *A.* 53, 77). $2C_7H_6O_2 = C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid (CAHOURS, *A.* 78, 228), Acetylchlorid, Succinylchlorid (PERKIN, *A.* 145, 299), PCl_3 (ZWENGER, *A. Spl.* 8, 42) oder $NH_2.COCl$ (GATTERMANN, *A.* 244, 46) auf Salicylaldehyd. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128° (Z.), 130° (P.). Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser und Kalilauge. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Liefert mit Brom Monobrom- und Dibromsalicylaldehyd und Dibromdisalicylaldehyd. Wird von kaltem Vitriolöl in Salicylaldehyd umgewandelt.

Dibromdisalicylaldehyd $C_{14}H_8Br_2O_3$. *B.* Aus Disalicylaldehyd, gelöst in Eisessig, und Brom (BRADLEY, *B.* 22, 1153). Aus Monobromsalicylaldehyd und Acetylchlorid (BR.). — Nadeln oder Warzen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 165—166°.

p-Dinitrodisalicylaldehyd $C_{14}H_6N_2O_7$. *B.* Aus Disalicylaldehyd und rauch. HNO_3 bei 0° (BRADLEY, DAINS, *Am.* 14, 297). — Schmelzp.: 221°. Vitriolöl erzeugt 5-Nitrosalicylaldehyd.

b. **Verbindung** $C_{14}H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.\overset{\ulcorner O \urcorner}{C : C}.C_6H_4.OH$ (?). *B.* Beim Behandeln von Salicylaldehyd oder Helicin mit $POCl_3$ (H. SCHIFF, *A.* 163, 223). Bei kurzem Sieden eines Gemisches aus 3 Thln. $ZnCl_2$, 2 Thln. Eisessig und 1 Thl. Salicylaldehyd (BOURQUIN, *B.* 17, 502). Man fällt die Lösung mit Wasser und löst den Niederschlag in Natronlauge (von 2 %), übersättigt die alkalische Lösung mit SO_3 und fällt dann mit Salzsäure. — Hellrothes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, $CHCl_3$ und Aether. Löslich in Alkohol, leicht löslich in fixen und kohlensauren Alkalien.

Acetylderivat $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_9O_3(C_2H_3O)$. *D.* Man kocht 3 g der Verbindung $C_{14}H_{10}O_3$ 1½ Stunden lang mit 12 g Essigsäureanhydrid und vermischt dann die heifs filtrirte Lösung mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols (BOURQUIN). — Gelbe, amorphe Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkalien.

c. **α-Salylsäure** $C_{14}H_{14}O_5$. *B.* Hatte sich, neben sehr wenig β-Salylsäure, gebildet bei 12jährigem Stehen von Salicylaldehyd unter Wasser (STAEDELER, *A. Spl.* 7, 164). $2C_7H_6O_2 + H_2O = C_{14}H_{14}O_5$. Das Produkt wurde in Natron gelöst, durch CO_2 der unveränderte Salicylaldehyd abgeschieden und dann durch Schütteln mit Aether entfernt. Das Filtrat wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand mit heifsem Alkohol behandelt und das in Lösung gegangene Salz durch H_2SO_4 zerlegt. Beim Umkrystallisiren der gefällten Säuren schied sich zunächst α-Salylsäure ab. — Kleine, vierseitige Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 100—101°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Wasser wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — $Ag_2.C_{14}H_{12}O_5$. Käsiger Niederschlag. Löst sich in heifsem Wasser und krystallisirt, beim Erkalten, in äufserst feinen Nadeln.

d. **β-Salylsäure** $C_{21}H_{22}O_8$. *B.* Beim Schütteln von altem Salicylaldehyd (der 12 Jahre unter Wasser gestanden hatte) mit 3procentigem Natriumamalgam. (Frisch bereiteter Salicylaldehyd giebt mit Natriumamalgam Saligenin) (STAEDELER, *A. Spl.* 7, 160). $3C_7H_6O_2 + 2H_2O = C_{21}H_{22}O_8$. Das Rohprodukt wird in Wasser gelöst, mit CO_2 gesättigt und durch Aether das gebildete Saligenin ausgezogen (s. α-Salylsäure). — Bildet, bei langsamem Anschiefsen, breitstrahlige Krystallbüschel. Schmelzp.: 94—95°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive violette Färbung. — $Ag_3.C_{21}H_{19}O_8$. Niederschlag, ziemlich löslich in heifsem Wasser und daraus in kleinen Krystallwarzen anschiefsend.

Oxyaurin $C_{19}H_{14}O_4$. *B.* Aus Salicylaldehyd, Phenol und H_2SO_4 (LIEBERMANN, *B.* 9, 801; 11, 1436). — *D.* Man erwärmt ein Gemisch aus 1 Thl. Phenol und 2½ Thln. Eisessig auf dem Wasserbade. Das erhaltene Produkt wird mit Wasser ausgekocht, in verdünnter Natronlauge gelöst, darauf mit HCl gefällt, hierauf in $NaHSO_3$ gelöst und mit HCl ausgeschieden (TRCZINSKI, *B.* 16, 2841). — Gleicht dem Aurin, nur ist die Lösung in Natron mehr violett gefärbt.

Nach ZULKOWSKY (*M.* 5, 111) entstehen beim Eintröpfeln eines Gemisches aus 82 g Vitriolöl und 26 g Eisessig in ein gut gekühltes Gemisch aus 50 g Salicylaldehyd und 154 g Phenol zwei Farbstoffe. Man erwärmt schliefslich ½ Tag lang auf 120°, fällt dann mit Wasser und entfernt aus dem Niederschlage das Phenol durch 3—4maliges Auskochen mit Wasser. Man löst hierauf den Niederschlag in mäfsig koncentrirter Natronlauge, unter Erwärmen, und leitet überschüssiges Schwefligsäureanhydrid ein. Hierbei bleibt der eine Farbstoff ungelöst, während der andere in Lösung geht und durch Erwärmen mit konc. HCl auf 70° aus der Lösung ausgeschieden werden kann. Diesen,

in $NaHSO_3$ löslichen Farbstoff, nennt Z. **Auron.** Er entspricht der Formel $C_{26}H_{20}O_6$. Er ist orangefarben, metallgrünglänzend.

2. ***3-Phenolmethylal, m-Oxybenzaldehyd.*** *B.* Bei der Reduktion von m-Oxybenzoësäure durch Natriumamalgam, in schwach saurer Lösung (SANDMANN, *B.* 14, 969). — *D.* Man erwärmt m-Nitrobenzaldehyd mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (mit 150 g Sn im Liter), bis die Lösung freies $SnCl_2$ enthält, und giebt dann KNO_2 hinzu, bis sich freie, salpetrige Säure in der Flüssigkeit nachweisen lässt. Durch konc. HCl wird jetzt das Doppelsalz $(COH.C_6H_4.N_2Cl)_2.SnCl_4$ in weifsen Nadeln gefällt. Man wäscht es mit Wasser, befreit es von HCl durch Trocknen an der Luft und zersetzt es durch Kochen mit Wasser. Der freie Aldehyd wird aus Wasser umkrystallisirt (TIEMANN, *B.* 15, 2045). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 104°. Siedep.: 240°; 191° bei 50 mm (FRITSCH, *A.* 286, 6). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt und giebt mit Bleizucker einen Niederschlag. Liefert mit $NaHSO_3$ ein in Wasser leicht lösliches Doppelsalz. Der Methyläther giebt beim Behandeln mit HNO_3 drei Mononitroderivate; beim Behandeln mit KNO_3 und H_2SO_4 entstehen aber immer blos zwei isomere Dinitroderivate. Beim Kochen mit phenylessigsaurem Natrium (und Essigsäureanhydrid) entsteht m-Oxystilbencarbonsäure. Liefert, beim Kochen mit propionsaurem Natrium (aus Essigsäureanhydrid) m-Oxyphenylcrotonsäure.

m-Oxybenzalacetalamin $C_{13}H_{19}NO_3 = OH.C_6H_4.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71° (FRITSCH, *A.* 286, 6). Nicht destillirbar. Beim Stehen mit konc. H_2SO_4 entsteht 6-Oxyisochinolin.

Oxybenzaldehyd-Methyläther $C_8H_8O_2 = CH_3O.C_6H_4.CHO$. *D.* Aus m-Oxybenzaldehyd, KOH und CH_3J (TIEMANN, LUDWIG, *B.* 15, 2048). — Flüssig. Siedep.: 230°; 143,5° bei 50 mm; spec. Gew. = 1,1187 bei $20_0/4°$; n_D = 1,5530 (FRITSCH, *A.* 286, 6). Bildet mit $NaHSO_3$ eine schwer lösliche Verbindung. Salpetersäure erzeugt, bei kurzer Einwirkung, (2-) und 6-Nitro-m-Methoxybenzaldehyd

m-Methoxybenzalacetalamin $C_{14}H_{21}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. Siedep.: 222° bei 50 mm; spec. Gew. = 1,0345 bei 20°/4°; n_D = 1,5178 (FRITSCH, *A.* 286, 7).

Oxybenzaldehyd-Aethyläther $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4CHO$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von m-Oxybenzaldehyd, KOH und C_2H_5J in alkoholischer Lösung (WERNER, *B.* 28, 2001). Bei mehrstündigem Kochen von (1 Mol.) m-Oxybenzaldehyd mit (1 Mol.) äthylschwefelsaurem Natrium und (1 Mol.) Natronlauge (spec. Gew. = 1,33) (W.). — Gelbes Oel. Siedep.: 245° (W.); 151° bei 50 mm; spec. Gew. = 1,0768 bei 20°/4°; n_D = 1,5408 (FRITSCH, *A.* 286, 6). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Aethyläther-m-Cumarsäure.

m-Aethoxybenzalacetalamin $C_{15}H_{23}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 228,5° bei 50 mm; spec. Gew. = 1,0175 bei 20°/4°; n_D = 1,5131 (FRITSCH).

Acetat $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$. *D.* Aus dem Kaliumsalz $KO.C_6H_4.COH$ und Essigsäureanhydrid (T., L.). — Flüssig. Siedep.: 263°.

Diacetat $C_{13}H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von m-Oxybenzaldehyd mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (T., L.). — Glänzende Bältchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 76°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

m-Aldehydophenoxyessigsäure $C_9H_8O_4 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$. *B.* Aus m-Oxybenzaldehyd, Chloressigsäure und Natronlauge, wie die isomere Verbindung des Salicylaldehyds (ELKAN, *B.* 19, 3043). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 148°. — $Ag.\bar{A}$. Krystalle (aus warmem Wasser).

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$. Langsam erstarrendes Oel. Schmelzp.: 120° (ELKAN).

m-Aldehydobromphenoxyessigsäure $C_9H_7BrO_4 = CO_2H.CH_2O.C_6H_3Br.CHO$. *B.* Aus m-Aldehydophenonoxyessigsäure und Bromwasser (ELKAN, *B.* 19, 3043). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 154°.

Nitrooxybenzaldehyd $C_7H_5NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).COH$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. m-Oxybenzaldehyd in 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) oder in 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) entstehen zwei Nitroaldehyde (TIEMANN, LUDWIG, *B.* 15, 2052, 3052). Man fällt die Lösung mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit $CHCl_3$ oder Benzol, wobei der 6-Aldehyd ungelöst bleibt. Die in Lösung gegangenen Aldehyde trennt man durch ein Gemisch aus gleichen Volumen Ligroïn und Benzol, in

welchem sich der 2-Aldehyd leichter löst. Oder: man behandelt die zwei Aldehyde mit Wasser von 50°, wobei 2-Aldehyd zurückbleibt. Das in Lösung bleibende Gemisch von Aldehyden trennt man durch Kochen mit $CHCl_3$ oder mit Benzol, Benzol + Ligroïn oder Wasser. Durch Behandeln des Methyläthers des m-Oxybenzaldehydes bei 0—10° mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,46) entstehen die Methyläther von drei Nitrooxybenzaldehyden (Ulrich, *B.* 18, 2572; Rieche, *B.* 22, 2349). Aus der Lösung des Rohproduktes in heifsem Benzol krystallisirt beim Erkalten der Methyläther des 2-Nitrooxybenzaldehydes. Die Lösung verdampft man zur Trockne und destillirt den Rückstand im Dampfstrom. Zuerst geht 6-Nitromethoxybenzaldehyd über, im Rückstand bleibt 5-Nitromethoxybenzaldehyd.

a. 2-Nitroaldehyd. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

Methyläther $C_8H_7NO_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$. *D.* Aus 2-Nitrooxybenzaldehyd. KOH und CH_3J (T., L.). Man trägt 25 g m-Oxybenzaldehydmethyläther in 5 Thle. stark gekühlter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,46) ein und lässt dann eine Stunde lang bei 10° stehen (Friedländer, Schreiber, *B.* 28, 1385). — Nadeln. Dicke, rhombische Tafeln oder Säulen (aus heifsem Benzol). Schmelzp.: 107° (T., L., *B.* 15, 3052); 102° (Rieche, *B.* 22, 2350). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Ligroïn. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert mit Aceton und Natron Dimethoxylindigo. Wird von Zinn + Eisessig zu 3-Oxyanthranilmethyläther reducirt.

b. 4-Nitroaldehyd. **Methyläther** $C_8H_7NO_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Methyläther-4-Nitro-3-Oxyzimmtsäure mit einer einprocentigen Lösung von $KMnO_4$ (Ulrich, *B.* 18, 2572; Rieche, *B.* 22, 2359). Beim Erhitzen von (1 Mol.) Chlor-p-Nitrobenzaldehyd (Schmelzp.: 76°) mit (1 Mol.) Natriummethylat (R.). Man verjagt den Holzgeist, fügt Wasser hinzu und destillirt im Dampfstrom. — Nadeln. Schmelzp.: 62—63°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Essigsäure und Benzol. Giebt mit Aceton und Natron bei 84° schmelzende Krystalle. Beim Austausch der Nitrogruppe gegen OH entsteht Vanillin $CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$.

Das **Phenylhydrazinderivat** krystallisirt in fleischrothen Nadeln, die bei 103° schmelzen.

c. 5-m-Nitroaldehyd. **Methyläther** $C_8H_7NO_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$. Schmelzp.: 97° (Ulrich); 104° (Rieche). Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Giebt, mit Aceton und Natron, bei 126° schmelzende Krystalle, aber keinen blauen Farbstoff.

d. 6-Nitroaldehyd. Nadeln. Schmelzp.: 166°. In Wasser leichter löslich als der 2-Aldehyd; sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn (T., L.).

Methyläther $C_8H_7NO_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$. Der 6-Nitroaldehyd methylirt sich leichter als der 2-Aldehyd. — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 82—83° (T. L.; Rieche). Mit Wasserdämpfen viel leichter flüchtig als der α-Aether. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, mit Aceton und Natronlauge, einen blauen Farbstoff.

Dinitrooxybenzaldehydmethyläther $C_8H_6N_2O_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CHO$. Beim Behandeln von m-Oxybenzaldehydmethyläther mit H_2SO_4 und KNO_3 bei höchstens 20° entstehen zwei Dinitroderivate, die man durch siedendes Wasser trennt (Tiemann, Ludwig, *B.* 15, 2055).

a. α-Methyläther. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; sehr schwer in Ligroïn.

b. β-Methyläther. Entsteht in viel gröfserer Menge als der α-Aether. Derbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 155°. Fast unlöslich in siedendem Wasser. Löslich in warmem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

β-Trithio-m-Oxybenzaldehyd $(C_7H_6OS)_3 = (OH.C_6H_4.CHS)_3$. *B.* Wie bei β-Trithiosalicylaldehyd (Kopp, *A.* 277, 346). — Krystallisirt, aus Alkohol, mit 3 Mol. $C_2H_5.OH$, in Nadeln, die rasch verwittern. Schmelzp.: 212°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Benzol.

Methyläther $(C_8H_8OS)_3 = (CH_3O.C_6H_4.CHS)_3$. *B.* Beim Stehen einer mit H_2S gesättigten, alkoholischen Lösung von m-Oxybenzaldehydmethyläther scheidet sich die polymere

Verbindung $(CH_3O.C_6H_4.CHS)_x$ als ein rothgelbes Pflaster ab, das bei 98—99° schmilzt, sich schwer in Alkohol, aber sehr leicht in Jodäthyl löst (Kopp). Durch 2stündiges Erhitzen auf 168° oder bei eintägigem der mit wenig Jod versetzten Lösung in C_2H_5J, entsteht β-Trithiooxybenzaldehydmethyläther $(CH_3O.C_6H_4.CHS)_3$. Derselbe krystal-

lisirt aus Benzol, mit 2 Mol. C_6H_6, in kurzen Säulen, die bei 147° schmelzen. Zerfällt, beim Erhitzen mit Eisenpulver, in FeS und m-Dioxystilbendimethyläther.

Benzoylderivat $(C_{14}H_{10}SO_2)_3 = (C_7H_5O_2.C_6H_4.CHS)_3$. *B.* Aus β-Trithiooxybenzaldehyd mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KOPP). — Nadeln. Schmelzp.: 146°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$.

Salicylaldoxim $C_7H_7NO_2 = OH.C_6H_4.CH:N.OH$. Seideglänzende Krystalle (aus heifsem Benzol). Schmelzp.: 87,5° (CLEMM, *B.* 24, 827; DOLLFUS, *B.* 25, 1924). Unlöslich in Ligroïn und kaltem Benzol, aufserordentlich löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$.

Acetat $C_9H_9NO_3 = OH.C_6H_4.CH:N.O.CO.CH_3$. Glänzende Schüppchen. Schmelzpunkt: 122° (DOLLFUS, *B.* 25, 1924). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-Aldoximphenoxyessigsäure $C_9H_9NO_4 = CO_2H.CH_2O.C_6H_4.CH:N.OH$. *B.* Aus m-Aldehydophenoxyessigsäure und NH_3O, in der Kälte (ELKAN, *B.* 19, 3052). — Grofse Spiefse (aus Wasser). Schmelzp.: 145°.

Nitrosalicylaldoxim $C_8H_8N_2O_4 = C_8H_7NO_3(N.OH)$. a. 2-Nitroderivat. Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 170° (RIECHE, *B.* 22, 2350). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt.

b. 4-Nitroderivat. Krystalle. Schmelzp.: 93° (RIECHE). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, Ligroïn, Aceton und Benzol.

c. 5-Nitroderivat. Schmelzp.: 148° (REICHE). Leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Ligroïn.

d. 6-Nitroderivat. Schmelzp.: 152° (RIECHE, *B.* 22, 2353). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton, schwieriger in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

3. ***4-Phenolmethylal, p-Oxybenzaldehyd.*** *V.* Im Harze von Xanthorrhoea hastilis (M. BAMBERGER, *M.* 14, 339). — *B.* Entsteht, neben Salicylaldehyd, beim Erwärmen von Phenol mit Chloroform und Natronlauge (REIMER, TIEMANN, *B.* 9, 824). — *D.* Man giefst allmählich 30 Thle. Chloroform in eine auf 50—60° erwärmte Lösung von 20 Thln. Phenol in 60 Thln. NaOH und 120 Thln. Wasser, kocht schliefslich ½ Stunde lang und destillirt das freie Chloroform ab. Den Rückstand säuert man mit H_2SO_4 stark an und destillirt Phenol und Salicylaldehyd ab. Den Rückstand filtrirt man heifs vom Harz ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 63). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 115—116°. Sublimirt unzersetzt. Riecht aromatisch. Lösungswärme, Neutralisationswärme (durch NaOH) = 9,3 Cal. (WERNER, *Ж.* 17, 410); = 9,1 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 173). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether (BÜCKING, *B.* 9, 528). Wird der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Alkalidisulfitlösung entzogen, bildet aber mit $NaHSO_3$ keine schwerlösliche Doppelverbindung. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Flüssige Oxydationsmittel wirken nur langsam ein, beim Schmelzen mit Aetzkali wird aber leicht p-Oxybenzoësäure gebildet. Mit $ZnCl_2$ entsteht das Kondensationsprodukt $C_{14}H_{10}O_3$. Mit Natriumamalgam entstehen zwei isomere Dioxyhydrobenzoïne $C_{14}H_{10}(OH)_4$; mit Zinkstaub und Eisessig entsteht das Diacetat des Isodioxyhydrobenzoïns. Beim Kochen mit Essigsäure und Zinkstaub wird viel p-Kresol gebildet (TIEMANN, *B.* 24, 3170). Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wird Tetramethyldiamino-p-Diphenylkresol gebildet $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.OH$. Verbindet sich mit Basen. Oxybenzaldehyd und Phenole s. S. 88.

Methyläther, Anisaldehyd $C_8H_8O_2 = CH_3O.C_6H_4.CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Anethol (Anisöl) (CAHOURS, A. 56, 307) oder von Anisalkohol $CH_3O.C_6H_4.CH_2(OH)$ (CANNIZZARO, BERTAGNINI, *A.* 98, 189). Beim Glühen von anissaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk (PIRIA, *A.* 100, 105). Beim Kochen von p-Oxybenzaldehyd mit Kali, Methyljodid und Holzgeist (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 63). — *D.* Man giefst 1 Thl. Anisöl in ein kaltes Gemisch von 2 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 3 Thln. Vitriolöl und 8—8,5 Thln. Wasser und schüttelt. Tritt keine Erwärmung mehr ein, so giebt man die Hälfte des Volumens Wasser hinzu und destillirt, indem man stets so viel neues Wasser zufliefsen lässt, als überdestillirt. Das Destillat wird einige Male rektificirt und der rohe Aldehyd für sich aufgefangen. Man schüttelt ihn mit konc. Natriumdisulfitlösung, presst die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit starkem Alkohol und zerlegt sie mit Sodalösung (ROSSEL, *A.* 151, 28). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 0° (PERKIN, *Soc.* 55, 551). Siedep.: 248° (kor.); 199—199,5° bei 210 mm (P.). Spec. Gew. = 1,1228 bei 18° (ROSSEL). Riecht aromatisch. In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Anisalkohol und Anissäure. Wird durch Cyankalium in Anisoïn $C_{16}H_{16}O_4$ umgewandelt. Verbindet sich mit NH_3 und mit Alkoholbasen in derselben Weise wie Bittermandelöl. Wird

von Natriumamalgam in Hydranisoïn und Isohydranisoïn $C_{16}H_{18}O_4$ umgewandelt. Mit Zinn und Salzsäure entsteht $C_{16}H_{16}O_3$. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 190—200°, in CH_3Cl und p-Oxybenzaldehyd (BÜCKING, *B.* 9, 528). — Verhalten gegen PCl_5: CAHOURS, *A.* 70, 48.

Verbindungen mit Alkalidisulfiten: BERTAGNINI, *A.* 85, 286. — $C_8H_8O_2.NaHSO_3$. Glänzende Blättchen. Löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in einer kalten, gesättigten Lösung von $NaHSO_3$. Wird durch Alkalien und Säuren sehr leicht zersetzt.

Anisaldehydxylidinthionaminsaures 1,3-4-Xylidin. $2[(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2]$. $SO_2.C_8H_8O_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Anisaldehyd in eine alkoholische Lösung von Thionyl-1,3 4-Xylidin (MICHAELIS, *A.* 274, 235). — Nadeln. Schmelzp.: 111°.

Anisaldehydmesidinthionaminsaures Mesidin $2[(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2].SO_2.C_8H_8O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 79,5° (MICHAELIS, *A.* 274, 240). Beim Stehen der alkoholischen Lösung an der Luft scheiden sich bei 67° schmelzende Nadeln des **p-Methoxylbenzylidenmesidins** $(CH_3)_3.C_6H_2.N:CH.C_6H_4.OCH_3$ aus.

Anisaldehyd-β-Naphtylthionaminsaures β-Naphtylamin $2(C_{10}H_7.NH_2).SO_2.C_6H_4(OCH_3).CHO$. Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 110° (MICHAELIS, *A.* 274, 256).

Anisaldehydphenol-p-Thionaminsäure $NH_2.C_6H_4(OH).SO_2.C_8H_8O_2$. *B.* Wie bei Benzaldehydphenol-p-Thionaminsäure (MICHAELIS, *A.* 274, 245). — Krystalle. Schmilzt, unter Gelbfärbung, bei 188°, dabei in Methoxylbenzyliden-p-Aminophenol übergehend.

Methoxylbenzylidenäthylendisulfid $C_{10}H_{12}S_2O = CH_3O.C_6H_4.CH\langle{S \atop S}\rangle C_2H_4$. *B.* Aus Anisaldehyd und Dithioglykol (FASBENDER, *B.* 21, 1476). — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 64—65°.

Aethyläther-p-Oxybenzaldehyd $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CHO$. Oel.

Benzyläther-p-Oxybenzaldehyd $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH_2.OC_6H_4.CHO$. *B.* Beim Schütteln von p-Oxybenzaldehyd, gelöst in überschüssiger Natronlauge (von 10%), mit (1 Mol.) Benzylchlorid (WÖRNER, *B.* 29, 142). — Kurze Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 72°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aether. Mit H_2S (und alkoholischer HCl) entstehen α- und β-Trithiobenzyläther-p-Oxybenzaldehyd.

p-Oxybenzaldehydacetat $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CHO$. *B.* Man lässt 3 Thle. des Kaliumsalzes $KO.C_6H_4.CHO$ mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid 24 Stunden in der Kälte stehen (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 64). Aus p-Oxybenzaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 180° (BARBIER, *Bl.* 33, 54). — Erstarrt nicht bei —21°. Siedep.: 264—265° (T., H.).

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{13}H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Bei 3—4stündigem, gelindem Erhitzen von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, HERZFELD). — Flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Aether, heifsem Alkohol und heifsem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit.

p-Aldehydophenoxyessigsäure $C_9H_8O_4 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$. *B.* Durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen p-Oxybenzaldehyd, Chloressigsäure und Natronlauge bis zu alkalischer Reaktion (ELKAN, *B.* 19, 3041). — Kleine Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 198°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Aether u. s. w. — Ag.Ā. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$. Krystalle. Zersetzt sich von 100° an, ist aber erst bei 155° völlig geschmolzen (E.).

p-Oxybenzaldehydbenzoat $C_{14}H_{10}O_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CHO$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 72° (KOPP, *A.* 277, 350). Schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol.

Substitutionsprodukte des p-Oxybenzaldehyds (HERZFELD, *B.* 10, 2196). **3-Chloroxybenzaldehyd** $C_7H_5ClO_2 = OH.C_6H_3Cl.CHO$. *B.* Beim Ueberleiten von Chlorgas über trockenen p-Oxybenzaldehyd, unter Abkühlen. — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 148—149°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$; schwer löslich in kaltem Wasser und CS_2. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Absorbirt zwei Moleküle Ammoniakgas unter Bildung einer krystallisirten Verbindung, die von Säuren und Alkalien in NH_3 und Chloroxybenzaldehyd zerlegt wird.

2-Chloranisaldehyd $C_8H_7ClO_2 = CH_3O.C_6H_3Cl.CHO$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von 2-Chlor-4-Nitrobenzaldehyd mit Natriummethylat und Holzgeist (TIEMANN, *B.* 24, 709). — Nadeln. Schmelzp.: 62—63°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

3-Bromoxybenzaldehyd $C_7H_5BrO_2 = OH.C_6H_3Br.CHO$. *B.* Entsteht, neben wenig Dibrom-p-Oxybenzaldehyd, bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von (1 Mol.)

Brom in die abgekühlte Lösung von (1 Thl.) p-Oxybenzaldehyd in (15 Thln.) warmem $CHCl_3$ (Paal, *B.* 28, 2409). Man lässt ½ Tag lang stehen und krystallirt den Rückstand, nach Entfernung des $CHCl_3$, aus siedendem Wasser um, wobei der Dibrom-p-Oxybenzaldehyd ungelöst bleibt. — Blätter (aus Wasser). Schmelzp: 124°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Essigäther. — $Na.C_7H_4BrO_2$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — Ag.Ā. Gelbe Nädelchen.

3-Brom-4-Oxybenzylidenanilin $C_{13}H_{10}BrNO = OH.C_6H_3Br.CH:N.C_6H_5$. *B.* Aus 3-Bromoxybenzaldehyd und Anilin (Paal, *B.* 28, 2410). — Nadeln. Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt.

Methyläther, Bromanisaldehyd $C_8H_7BrO_2 = CH_3O.C_6H_3Br.CHO$. *B.* Aus Anisaldehyd und Brom (Cahours, *A.* 56, 308). — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Destillirt unzersetzt.

p-Aldehydobromphenoxyessigsäure $C_9H_7BrO_4 = CO_2H.CH_2O.C_6H_3Br.CHO$. *B.* Aus p Aldehydophenoxyessigsäure und Bromwasser (Elkan, *B.* 19, 3042). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 185°.

3,5-Dibromoxybenzaldehyd $C_7H_4Br_2O_2 = OH.C_6H_2Br_2.CHO$. *B.* Aus p-Oxybenzaldehyd und 2 Mol. Bromwasser; mit mehr Bromwasser entsteht Tribromphenol (Werner, *Bl.* 46, 278). Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von (2 Mol.) Brom, verdünnt mit Eisessig, in die Lösung von (1 Mol.) p-Oxybenzaldehyd in (4—5 Thln.) Eisessig (Paal, *B.* 28, 2408). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 181° (W.); 178 bis 179° (P.). Leicht löslich, besonders in warmem Alkohol u. s. w., aufser in Ligroïn, kaum in heifsem Wasser.

3-Jodoxybenzaldehyd $C_7H_5JO_2 = OH.C_6H_3J.CHO$. *B.* Entsteht, neben 3,5-Dijod-4-Oxybenzaldehyd, beim Kochen von (1 Thl.) p-Oxybenzaldehyd mit (2 Thln.) Jod, (20 Thln.) Alkohol und (60 Thln.) Wasser (Paal, *B.* 28, 2413). — Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

3,5-Dijodoxybenzaldehyd $C_7H_4J_2O_2 = OH.C_6H_2J_2.CHO$. *B.* Bei kurzem Kochen von 6 Thln. p-Oxybenzaldehyd mit 12,5 Thln. Jod, 1,1 Thl. Jodsäure, 70 Thln. Alkohol und 150 Thln. Wasser (Paal, *B.* 28, 2412; vgl. Herzfeld). — Krystalle (aus Chloroform). Schmelzp.: 198—199°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Essigäther und verd. Alkalien. Geht, beim Schmelzen mit wässerigem Kali, in Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ über.

3-Nitrooxybenzaldehyd $C_7H_5NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CHO$. *B.* Beim Nitriren von p-Oxybenzaldehyd (Mazzara, *J.* 1877, 617). Beim Kochen von 4-Brom-3-Nitrobenzaldehyd mit Soda (Schöpff, *B.* 24, 3776). — *D.* Bei gelindem Erwärmen von (1 Thl.) p-Oxybenzaldehyd, gelöst in (4 Thln.) Eisessig, mit (etwas mehr als 1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (Paal, *B.* 28, 2413). — Lange, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—140,5°. Leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser; wenig löslich in Aether und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine röthliche Färbung. — $K.C_7H_4NO_4 + H_2O$. Goldgelbe Tafeln. — $Ag.C_7H_4NO_4$. Gelber Niederschlag.

3-Nitroanisaldehyd $C_8H_7NO_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$. *B.* Beim Eintröpfeln von Anisaldehyd in ein Gemisch von (1 Mol.) HNO_3 (1 Thl.) und Vitriolöl (20 Thle.) bei 0° (Einhorn, Grabfield, *A.* 243, 370). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83,5°; 72° (Wörner, *B.* 29, 157). Mit H_2S (und alkoholischer HCl), in der Kälte, entsteht β-Trithio-3-Nitrobenzaldehyd. Leicht löslich in Lösungsmitteln.

3,5-Dinitroanisaldehyd $C_8H_6N_2O_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CHO$. *B.* Beim Eintragen, bei oberhalb 0°, von Anisaldehyd in ein Gemisch aus (1 Mol.) HNO_3 (1 Thl.) und (20 Thln.) Vitriolöl (Wörner, *B.* 29, 157). — Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86°. Wenig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Mit H_2S (und alkoholischer HCl) entsteht nur β-Trithio-3,5-Dinitroanisaldehyd.

β-Trithio-p-Oxybenzaldehyd $(C_7H_6SO)_3 = (OH.C_6H_4.CHS)_3$. *B.* Wie bei β-Trithiosalicylaldehyd (Kopp, *A.* 277, 349; Wörner, *B.* 29, 140). — Sechsseitige Nadeln (aus verd. Alkohol). Krystallisirt, aus absol. Alkohol, mit 3 Mol. C_2H_6O. Schmilzt bei 215° unter Bräunung. Fast unlöslich in kaltem Benzol. Krystallisirt, aus kochendem Benzol, mit 2 Mol. C_6H_6. Fast unlöslich in Benzol. Wird durch Jod nicht verändert. Zerfällt, beim Erhitzen mit Eisen, in FeS und p-Dioxystilben.

Trithioanisaldehyd $(C_8H_8SO)_3 = (CH_3O.C_6H_4.CHS)_3$. a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Sättigen einer auf —5 bis —10° abgekühlten Lösung von (10 Thln.) Anisaldehyd in (100 Thln.) Alkohol und (10 Thln.) konc. Salzsäure mit H_2S (Baumann, Fromm, *B.* 24, 1442). Man trennt die beiden Isomeren durch kaltes Benzol. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer

in Eisessig und in kaltem Alkohol. Wird, in Benzol gelöst, durch etwas Jod sofort in das β-Derivat umgewandelt.

b. β-Derivat. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von (10 g) Anisaldehyd in (100 ccm) konc. Salzsäure mit H_2S, in der Kälte (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1441). Siehe das α-Derivat. — Tafeln oder Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 183°. Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6. Schwerer löslich als das α-Derivat. Fast unlöslich in kaltem Benzol.

Polythioanisaldehyd $(C_8H_8SO)x$. *B.* Entsteht, neben Dianisyldisulfid $(CH_3O.C_6H_4.CH_2S—)_2$, beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Anisaldehyd mit (1 Mol.) farblosem $(NH_4)_2S$ (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 1444). Man kocht das Produkt mit siedendem Alkohol aus, worin nur das Dianisyldisulfid löslich ist. — Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 90—92°. Jod bewirkt Umlagerung in β-Trithioanisaldehyd.

Trithiobenzyläther-p-Oxybenzaldehyd $C_{42}H_{36}S_3O_3 = (C_6H_5.CH_2O.C_6H_4.CHS)_3$.

a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Sättigen, in der Kälte, der 5procentigen, mit ¼ Vol. alkoholischer HCl versetzten, alkoholischen Lösung von Benzyläther-p-Oxybenzaldehyd (WÖRNER, *B.* 29, 142). Man krystallisirt das nach 6—8 Stunden ausgeschiedene Produkt aus heifsem Benzol um, wobei sich nur das β-Derivat ausscheidet. — Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 127°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, sehr leicht in Benzol. Geht, mit Jod, in das β-Derivat über.

b. β-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem α-Derivat (s. d.), aus Benzyläther-p-Oxybenzaldehyd, alkoholischer HCl und H_2S (WÖRNER). Bei 12—24stündigem Schütteln, in der Kälte, von (1 Mol.) β-Trithio-p-Oxybenzaldehyd, gelöst in überschüssiger Natronlauge (von 10%) mit (1 Mol.) Benzylchlorid (W.). — Krystallisirt, aus Benzol, mit 2 Mol. C_6H_6, in Nadeln. Schmelzp.: 198—199°. Schwerer löslich in Alkohol u. s. w., als das α-Derivat.

Benzoylthio-p-Oxybenzaldehyd $(C_{14}H_{10}SO_2)x = (C_7H_5O_2.C_6H_4.CHS)x$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer mit H_2S gesättigten, 10procentigen Lösung in absol. Alkohol von p-Oxybenzaldehydbenzoat $C_7H_5O_2.C_6H_4.CHO$ scheidet sich die amorphe Verbindung $(C_7H_5O_2.C_6H_4.CHS)_2$ ab, welche bei 96—98° schmilzt und durch jodhaltiges Aethyljodid rasch in **β-Trithiooxybenzaldehydbenzoat** $(C_7H_5O_2.C_6H_4.CHS)_3$ umgewandelt wird (KOPP, *A.* 277, 351). Dieser Körper entsteht auch aus β-Trithiooxybenzaldehydbenzoat mit Benzoylchlorid und Natronlauge (K.). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 225°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Alkohol, Aether u. s. w.

β-Trithio-3-Nitroanisaldehyd $C_{24}H_{21}S_3N_3O_9 = [CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHS]_3$. *B.* Beim Einleiten von H_2S, in der Kälte, in die, mit ¼—½ Vol. alkoholischer HCl versetzte, 5procentige Lösung von 3-Nitroanisaldehyd in Alkohol (WÖRNER, *B.* 29, 157). — Krystallpulver (aus Aceton + Alkohol). Schmelzp.: 108°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, Aceton und $CHCl_3$. Wird von Jod nicht verändert.

β-Trithio-3,5-Dinitroanisaldehyd $C_{24}H_{18}N_6S_3O_{15} = [CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CHS]_3$. *B.* Aus 3,5-Dinitroanisaldehyd, mit H_2S und alkoholischer HCl, analog dem β-Trinitro-m-Nitroanisaldehyd (WÖRNER, *B.* 29, 158). — Krystallpulver (aus Aceton + Alkohol). Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in Alkohol und Aether. Wird durch Jod nicht verändert.

p-Oxybenzaldehyd und Basen. p-Oxybenzaldehyd absorbirt 1 Mol. Ammoniakgas. Die **Verbindung** $C_7H_6O_2.NH_3$ verliert, beim Verdampfen, alles Ammoniak (HERZFELD, *B.* 10, 1270).

Beim Erhitzen von p-Oxybenzaldehyd mit Benzil und konc. NH_3 entsteht Oxylophin (S. 27).

Anishydramid $C_{24}H_{24}N_2O_3 = (CH_3O.C_6H_4.CH)_3N_2$. *B.* Bei längerem Stehen von Anisaldehyd mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (CAHOURS, *A.* 56, 309). — Prismen. Schmelzp.: 120° (BERTAGNINI, *A.* 88, 128). Unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol, Aether und koncentrirter Salzsäure.

Anisin $C_{24}H_{24}N_2O_3$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von Anishydramid auf 165—170° (BERTAGNINI, *A.* 88, 128). — Prismen. Kaum löslich in siedendem Wasser, schwer in Aether, löslich in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. Schmeckt bitter. — $C_{24}H_{24}N_2O_3.HCl + H_2O$. Nadeln; wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_{24}H_{24}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellorangefarbene Blättchen. Wenig löslich in Alkohol.

p-Methoxybenzalaminoacetal $C_{14}H_{21}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.CH_2.CH.(OC_2H_5)_2$. *B.* Bei ½stündigem Stehen von Anisaldehyd mit Aminoacetal (HELLER, *B.* 27, 3097). — Bläulich fluorescirendes Oel. Siedep.: 190° (kor.) bei 12 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Di-p-Methoxylbenzylidenäthylendiamin $C_{18}H_{20}N_2O_2 = (CH_3O.C_6H_4.CH:N)_2.C_2H_4$. *B.* Aus Anisaldehyd und Aethylendiamin bei 120° (MASON, *B.* 20, 272). — Große Tafeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol. Wird durch Säuren leicht gespalten.

Anilid $C_{13}H_{11}NO = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$. *B.* Beim Verdunsten einer ätherischen Lösung von 3 Thln. Anilin und 4 Thln. p-Oxybenzaldehyd (HERZFELD, *B.* 10, 1271). — Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 190—191°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und $CHCl_3$, leicht in Alkohol und Aether.

Anishydranilid $C_{14}H_{13}NO = CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$. Goldgelbe Krystalle. Leicht löslich in Alkohol (SCHIFF, *A.* 150, 195).

Anisaldehydäthylenanilin $C_{22}H_{22}N_2O = CH_3O.C_6H_4.CH\langle{}^{N(C_6H_5)}_{N(C_6H_5)}\rangle C_2H_4$. *B.* Beim Erwärmen von Anisaldehyd mit Aethylenanilin $C_2H_4(NH.C_6H_5)_2$ auf dem Wasserbade (Moos, *B.* 20, 733). — Prismen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 164°.

3,5-Dibromoxybenzylidenanilin $C_{13}H_9Br_2NO = OH.C_6H_2Br_2.CH:N.C_6H_5$. Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O in metallvioletten Schuppen (PAAL, KROMSCHRÖDER, *B.* 28, 3235). Rothe (alkoholfreie) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in heißem Alkohol u. s. w., außer in Ligroïn.

p-Toluid $C_{14}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Oxybenzaldehyd und p-Toluidin (HERZFELD, *B.* 10, 2196). — Orangefarbene, quadratische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 213°. Sehr schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$, Benzol, leichter in Aether, sehr leicht in heißem Alkohol.

Anistoluid $C_{15}H_{15}NO = CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_3$. a. o-Derivat. *B.* Aus 6 g Anisaldehyd und 5 g o-Toluidin bei 110—120° (STEINHART, *A.* 241, 340). — Schmelz.p: 32°.
b. p-Derivat. Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp.: 92° (STEINHART).

3,5-Dibromoxybenzyliden-p-Toluidin $C_{14}H_{11}Br_2NO = OH.C_6H_2Br_2.CH:N.C_6H_4.CH_3$. Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O, in metallblauen Schuppen. Schmelzp.: 157° (PAAL, KROMSCHRÖDER, *B.* 28, 3235). Krystallisirt, alkoholfrei, in rothen Prismen.

p-Oxybenzylidenbenzylamin $C_{14}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH:N.CH_2.C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—206° (MASON, WINDER, *Soc.* 65, 192). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w.

3,5-Dibromoxybenzyliden-α-Naphtylamin $C_{17}H_{11}Br_2NO = OH.C_6H_2Br_2.CH:N.C_{10}H_7$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146° (PAAL, KROMSCHRÖDER, *B.* 28, 3236). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

β-Naphtalid (Oxybenzyliden-β-Naphtylamin) $C_{17}H_{13}NO = OH.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_7$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220° (EMMERICH, *A.* 241, 356).

Anisyliden-β-Naphtylamin $C_{18}H_{15}NO = CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_7$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98° (STEINHART, *A.* 241, 341).

p-Oxybenzyliden-o-Aminodiphenylmethan $C_{20}H_{17}NO = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Bei ½stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) p-Aminodiphenylmethan mit (1 Mol.) p-Oxybenzaldehyd (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 27, 2787). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 110°.

Anisylidenbenzhydrylamin $C_{21}H_{19}NO = CH_3O.C_6H_4.CH:N.CH(C_6H_5)_2$. Schmelzpunkt: 110—111° (MICHAELIS, LINOW, *B.* 26, 2170). Leicht löslich in Alkohol.

p-Oxybenzyliden-o-Aminobenzylalkohol $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_4(OH).CH:N.C_6H_4.CH_2.OH$. Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 137° (PAAL, LAUDENHEIMER, *B.* 25, 2971).

Anisaldehyd und Acetamid $C_{12}H_{16}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.CO.CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Anisaldehyd mit (2 Mol.) Acetamid auf 120—180° (SCHUSTER, *A.* 154, 80). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 180°. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heißem Wasser. Wird durch Salzsäure, aber nicht durch Alkalien, zerlegt.

Anisylidenurethan $C_{14}H_{20}N_2O_5 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Durch Vermischen von Anisaldehyd mit Urethan und wenig Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 1080). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus heißem, wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 171—172°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Löst sich in koncentrirten Säuren; zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren.

Anisaldehyd und Harnstoff (SCHIFF, *A.* 151, 198). a. **Anisodiureïd** $C_{10}H_{14}N_4O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.CO.NH_2)_2$. *D.* Bei längerem Stehen einer, mit Anisaldehyd und wenig Essigsäure versetzten, wässerigen Harnstofflösung. — Gelbliche Krystallblätter. Verliert, bei längerem Auswaschen mit Wasser, Harnstoff.

b. **Dianisotriureïd** $C_{19}H_{24}N_6O_5$ = $(NH.CO.NH_2)_2(C_8H_8O)_2(NH.CO.NH)$. *D.* Durch Schmelzen von Harnstoff mit Anisaldehyd. — Krystallmasse; beständig.

Anisaldehyd und Benzamid $C_{22}H_{20}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH.C_7H_5O)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 13,6 Thln. Anisaldehyd mit 24,2 Thln. Benzamid auf 120—180° (SCHUSTER, *A.* 154, 82). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in kochendem Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit Alkalien, wird aber von Salzsäure zerlegt unter Abscheidung von Anisaldehyd.

Hydrazinderivate des p-Oxybenzaldehyds. **p-Oxybenzalformylhydrazin** $C_8H_8N_2O_2$ = $CHO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Schütteln der wässerigen Lösung von (1 Mol.) Formylhydrazid mit (1 Mol.) p-Oxybenzaldehyd (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 181). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 243°.

p-Oxybenzalglykolylhydrazid $C_9H_{10}N_2O_3$ = $OH.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Wie Benzalglykolhydrazin (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 368). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser); fleischfarbene Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 215—216°.

p-Oxybenzaloxalhydrazin $C_{16}H_{14}N_4O_4$ = $(OH)C_6H_4.CH:N.NH.CO.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Schütteln von Oxalhydrazin mit p-Oxybenzaldehyd (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 196). — Schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Sehr wenig löslich in absol. Alkohol.

p-Oxybenzalmalonylhydrazin $C_{17}H_{16}N_4O_4$ = $(OH)C_6H_4.CH:N.NH.CO.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. Krystallpulver. Schmelzp.: 163° (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 189). Unlöslich in Wasser und Aether.

p-Oxybenzalsuccinylhydrazin $C_{18}H_{18}N_4O_4$ = $(OH)C_6H_4.CH:N.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 216° (SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 192). Leicht löslich in absol. Alkohol.

p-Oxybenzalbenzoylhydrazin $C_{14}H_{12}N_2O_2$ = $OH.C_6H_4.CH:N.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 233° (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 303).

p-Oxybenzyliden-2,4,6-Trinitro-m-Aethoxyphenylhydrazon $C_{15}H_{13}N_5O_8$ = $C_2H_5O.C_6H(NO_2)_3.NH.N:CH.C_6H_4.OH$. *B.* Analog dem Benzylidenderivat (PURGOTTI, *G.* 25 [2] 504). — Tiefrothe, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 231°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Hydroxylaminderivate des p-Oxybenzaldehyds. **p-Oxybenzaldoxim** $C_7H_7NO_2 + xH_2O$ = $OH.C_6H_4CH:N.OH + xH_2O$. *B.* Aus p-Oxybenzaldehyd und Hydroxylamin, wie bei Salicylaldoxim (S. 76) (BACH, *B.* 16, 1785). — Kleine Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 72—73°; das wasserfreie Oxim schmilzt bei 112° (DOLLFUS, *B.* 25, 1925). — $Na_2.C_7H_5NO_2 + 3H_2O$.

Acetyloxybenzaldoxim $C_9H_9NO_3$ = $OH.C_6H_4.CH:N.O.C_2H_3O$. Glänzende Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 114—115° (DOLLFUS, *B.* 25, 1925).

p-Aldoximphenoxyessigsäure $C_9H_9NO_4$ = $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:N.OH$. *B.* Aus p-Aldehydophenoxyessigsäure und NH_3O, in der Kälte (ELKAN, *B.* 19, 3052). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 168°.

2-Chloranisaldoxim $C_8H_8ClNO_2$ = $CH_3O.C_6H_3Cl.CH:NOH$. Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 93° (TIEMANN, *B.* 24, 711). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

3-Bromoxybenzaldoxim $C_7H_6BrNO_2$ = $OH.C_6H_3Br.CH:N.OH$. Nadeln. Schmelzp.: 135° (PAAL). Leicht löslich in heifsem Wasser, Aether und Alkohol.

3,5-Dibromoxybenzaldoxim $C_7H_5Br_2NO_2$ = $OH.C_6H_2Br_2.CH:N.OH$. Kurze Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 194° (PAAL, KROMSCHRÖDER, *B.* 28, 3236). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigäther.

Methyläther (Anisaldoxim) $C_8H_9NO_2$. a. α-Derivat, α-Anisantialdoxim $\begin{matrix}CH_3O.C_6H_4.CH\\ HO.N\end{matrix}$. *B.* Aus Anisaldehyd und Hydroxylamin (WESTENBERGER, *B.* 16, 2993; BECKMANN, *B.* 23, 1687). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 61° (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* 20, 2407); 64° (MILLER, *B.* 22, 2790). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Geht, beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Salzsäuregas, in das β-Derivat über. Eisessig erzeugt allmählich Anisamid. Ein mit Salzsäuregas gesättigtes Gemisch aus Eisessig und (7 %) Essigsäureanhydrid erzeugt ausschliefslich Anissäurenitril. Schmeckt intensiv süfs. — $Na.C_8H_8NO_2 + 2H_2O$. *B.* Wie das Natriumsalz des Benzantialdoxims (GOLDSCHMIDT, RÖDER, *B.* 28, 2014). — Krystallinisch.

b. β-Derivat, Anissynaldoxim $\begin{matrix}CH_3O.C_6H_4.CH \\ \ddot{N}.OH\end{matrix}$ oder $CH_3O.C_6H_4.CH\langle\begin{matrix}NH \\ \dot{O}\end{matrix}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von α-Anisaldoxim (BECKMANN, *B.* 23, 1688). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 130 bis 130,5° (B.); 133° (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2165). Geht, bei kurzem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, in das α-Derivat über. Schwer löslich in Benzol (Trennung vom α-Derivat). Wird von Aether in wenig Stunden in das α-Derivat umgewandelt. Mit Alkohol erfolgt dieselbe Umwandlung erst bei 150°. Verhält sich gegen Reagenzien wie das α-Derivat. Geschmacklos. — $C_8H_9NO_2.HCl$. Krystallinisch Schmilzt, unter Zersetzung, bei 131°.

Methyläther $C_9H_{11}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.O.CH_3$. a. α-Derivat. *B.* Aus Anisaldoxim, gelöst in Holzgeist, mit Natrummethylat und CH_3J (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2164). — Glänzende, quadratische Täfelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 43°; Siedep.: 246° bei 724 mm. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn.

b. β-Derivat. *B.* Man behandelt β-Anisaldoxim, gelöst in Holzgeist, mit Natriummethylat und CH_3J und destillirt das Produkt im Dampfstrom (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2167). — Oel. Siedep.: 245°. Wird durch Salzsäure oder durch Destillation mit einer Spur Jod in α-Anisaldoximmethyläther umgewandelt.

Benzyläther $C_{15}H_{15}NO_2 = C_8H_8NO_2.CH_2.C_6H_5$. a. α-Derivat. *B.* Aus Natrium-α-Anisaldoxim und Benzylchlorid oder aus Anisaldehyd, α-Benzylhydroxylamin, gelöst in Alkohol, und Natriumbicarbonat (BECKMANN, *B.* 23, 1687). — Glasglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 46,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Jodwasserstoffsäure spaltet Benzyljodid ab. Verbindet sich nicht mit Salzsäure.

b. β-Derivat. *B.* Wie der β-Benzyläther (BECKMANN, *B.* 23, 1689). — Glänzende, viereckige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 106—107°. Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol. Wird, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, nicht verändert. Liefert, bei der Destillation mit Kali, Benzylamin. — $C_{15}H_{15}NO_2.HCl$. Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 167—168°.

Acetylanisaldoxim $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:N.O.C_2H_3O$. a. α-Derivat. *B.* Aus α-Anisaldoxim und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (HANTZSCH, *B.* 24, 41). Siehe β-Acetylanisaldoxim. — Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 48°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether. und Benzol.

b. β-Derivat. *D.* Wie bei β-Benzaldoximacetat (HANTZSCH, *B.* 24, 38). — Säulen (aus Xylol). Schmelzp.: 64°. Wird durch Salzsäuregas oder Acetylchlorid in α-Acetylanisaldoxim umgewandelt. Wird von Soda oder beim Stehen mit Essigsäureanhydrid in Anissäurenitril umgewandelt.

Carbanilidoanisaldoxim $C_{15}H_{14}N_2O_3$. a. Antiderivat $\begin{matrix}CH_3O.C_6H_4.CH \\ C_6H_5.NH.CO.O.\ddot{N}\end{matrix}$. *B.* Aus α-Anisaldoxim, gelöst in Aether, und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3102). — Lange, feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 103° (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2090). Wird durch Kochen mit Benzol nicht verändert.

b. Synderivate $\begin{matrix}CH_3O.C_6H_4.CH \\ \ddot{N}.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$. α-Derivat. *B.* Aus Anissynaldoxim, gelöst in kaltem Aether, und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2165; GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2089). — Blättchen. Schmilzt, unter Schäumen, bei 80°. Geht, beim Umkrystallisiren aus warmem Aether, in das β-Derivat über. Kalte Natronlauge (von 5%) erzeugt viel Diphenylharnstoff, Anilin, etwas Anissäurenitril und ziemlich viel Anissynaldoxim. Zersetzt sich, schon beim Aufbewahren, in Diphenylharnstoff, Anissäurenitril, Wasser und CO_2. Wird, in Benzol gelöst, durch Salzsäuregas in Carbanilidoanisantialdoxim umgewandelt.

β-Derivat. *B.* Beim Umkrystallisiren des α-Derivats aus warmem Aether (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2089). — Nadeln (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 82°. Kalte Natronlauge erzeugt viel Anissäurenitril, Anilin und sehr wenig Anissynaldoxim und Diphenylharnstoff.

Tolylcarbonimidoderivat $C_{16}H_{16}N_2O_3$. a. Antiderivate $\begin{matrix}CH_3O.C_6H_4.CH \\ CH_3.C_6H_4.NH.CO.O.\ddot{N}\end{matrix}$.

a. o-Tolylderivat. Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 127° (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2090). Leicht löslich in Aether.

b. Tolylderivat. *B.* Entsteht, neben dem p-Tolylderivat des Anissynaldoxims, beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Anisantialdoxim mit p-Tolylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN). — Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 126°. Natronlauge spaltet, in der Wärme, in wenig p Ditolylharnstoff, viel p-Toluidin und Anisantialdoxim.

b. Synderivate $\begin{matrix} CH_3O.C_6H_4.CH \\ \ddot{N}.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$. a. o-Tolylderivat. α-Derivat. *B.* Beim Versetzen einer kalten ätherischen Lösung von Anissynaldoxim mit o-Tolylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN, *B.* 26, 2090). — Schmilzt, bei 81°, unter Zersetzung. Geht, beim Umkrystallisiren aus warmem Aether, in das β-Derivat über.

β-Derivat. *B.* Beim Umkrystallisiren des α-Derivats aus warmem Aether (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN). — Nädelchen. Schmelzp.: 98°.

b. p-Tolylderivat. α-Derivat. *B.* Wie das entsprechende o-Tolylderivat (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN). Siehe auch das p-Tolylcarboniminoderivat des p-Anisantialdoxims (G., R.). — Hellgelbe, schiefe Prismen. Wird bei 70—80° weiſs und schmilzt bei 106°, unter Zersetzung. Kochender Aether erzeugt das

β-Derivat. Haarfeine Nadeln. Schmilzt, bei 106°, unter Zersetzung (GOLDSCHMIDT, RIETSCHOTEN).

α-Anisaldoximbenzoat $C_{15}H_{13}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:NO.C_7H_5O$. Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 109—110° (MINUNNI, CORSELLI, *G.* 22 [2] 169). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entstehen Anisaldehydhydrazon und Benzoylphenylhydrazin.

Aethylätheroxybenzaldoxim $C_9H_{11}NO = C_2H_5O.C_6H_4.CH:N.OH$.

a. Antiderivat. Schmelzp.: 118° (HANTZSCH, *Ph. Ch.* 13, 518).

b. Synderivat. Schmelzp.: 157°. — Das **Acetat** schmilzt bei 136° (H.)

Kondensationsprodukt $C_{14}H_{10}O_3$. *B.* Aus p-Oxybenzaldehyd und $ZnCl_2$ (BOURQUIN, *B.* 17, 503). — *D.* Wie bei dem isomeren Produkt aus Salicylaldehyd (S. 78). — Rothe, amorphe Flocken. Löslich in Alkohol und Alkalien mit violetter Farbe. Unlöslich in $NaHSO_3$. Giebt mit Essigsäureanhydrid kein Kondensationsprodukt.

Farbstoff aus p-Oxybenzaldehyd, Phenol und Schwefelsäure: LIEBERMANN, *B.* 11, 1437; ZULKOWSKY, *M.* 5, 115.

p-Oxybenzaldehyd, β-Naphtol und Schwefelsäure s. Melinoïntrisulfonsäure Bd. II, S. 1009.

2. Aldehyde $C_8H_8O_2 = CH_3.C_6H_3(OH).CHO$.

1. ***Methylphenol(4)-Methylal(2), (a-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd, p-Homosalicylaldehyd.*** *B.* Beim Behandeln von p-Kresol mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 773). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 56°; Siedep.: 217—218°. Giebt, mit Eisenchlorid, eine tiefblaue Färbung. Löslichkeit und Verhalten gegen NH_3 wie bei (v-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd. Wird von Acetylchlorid in p-Dimethyldisalicylaldehyd $C_{16}H_{14}O_3$ umgewandelt. Derivate: SCHOTTEN, *B.* 11, 785.

Methyläther $C_9H_{10}O_2 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CHO$. Flüssig. Siedep.: 254° (SCHOTTEN, *B.* 11, 785).

Acetat $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CH_3).CHO$. *B.* Durch Vermischen des trockenen Kaliumsalzes des Oxytoluylaldehyds mit Essigsäureanhydrid. — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 57°. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Giebt, mit $NaHSO_3$, eine krystallinische, schwer lösliche Verbindung.

Essigsaures Acetat $C_{14}H_{16}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CH_3).CH(C_2H_3O_2)_2$. *D.* Durch mehrstündiges Sieden von 1 Thl. Oxytoluylaldehyd mit Essigsäureanhydrid (SCHOTTEN). — Krystalle. Schmelzp.: 94°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

5-Nitrooxytoluylaldehyd $C_8H_7NO_4 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CHO$. *B.* Beim Erwärmen von Oxytoluylaldehyd mit koncentrirter Salpetersäure (SCHOTTEN, *B.* 11, 788). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 141°. Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heiſsem. — Das Silbersalz ist ein rother Niederschlag.

Oxim $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3(OH).CH:N.OH$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 105° (GOLDBECK, *B.* 24, 3658). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

p-Dimethyldisalicylaldehyd $C_{16}H_{14}O_3$. *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Oxytoluylaldehyd mit Acetylchlorid (BRADLEY, DAINS, *Am.* 14, 298). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Wird von Vitriolöl in Oxytoluylaldehyd zurückverwandelt.

2. ***Methylphenol(5)-Methylal(2), p-Oxy-o-Toluylaldehyd, m-Homo-p-Oxybenzaldehyd.*** *B.* Entsteht, neben o-Oxy-p-Toluylaldehyd, beim Erhitzen von 20 Thln. m-Kresol mit 50 Thln. NaOH, 150 Thln. Wasser und 30—40 Thln. Chloroform (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 773). — Flache, tafelförmige Blättchen (aus Wasser). Schmelz-

punkt: 110°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Chloroform. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellrosarothe Färbung. Leicht löslich in NH_3 zur farblosen Flüssigkeit. Wird von gewöhnlichen Oxydationsmitteln nur schwer angegriffen, geht, aber bein Schmelzen mit Kali, leicht in p-Oxy-o-Toluylsäure über.

3. ***Methylphenol(2)-Methylal(3), (v)-o-Oxy-m-Toluylaldehyd, o-Homosalicylaldehyd.*** *B.* Entsteht, neben p-Oxy-m-Toluylaldehyd, aus o-Kreosol, Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 772). — Krystalle. Schmelzp.: 17°; Siedep.: 208—209°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine bläuliche Färbung. Löst sich mit tiefgelber Farbe in Ammoniak; die entstehende Ammoniakverbindung ist wenig löslich in überschüssigem Ammoniak.

Oxim $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3(OH).CH:N.OH$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 99° (PASCHEN, *B.* 24, 3668). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Acetat $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CH_3).CHO$. Siedep.: 267° (BARBIER, *Bl.* 33, 54). Erstarrt nicht im Kältegemisch. Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

4. ***Methylphenol(6)-Methylal(3), p-Oxy-m-Toluylaldehyd, o-Homo-p-Oxybenzaldehyd.*** *B.* Entsteht, neben (v-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd, aus o-Kresol, Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 772). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 115°. Giebt, mit Eisenchlorid, eine blauviolette Färbung. Löslichkeit und Verhalten gegen Ammoniak wie bei p-Oxy-o-Toluylaldehyd.

Acetat $C_{10}H_{10}O_8 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CH_3).CHO$. *B.* Aus dem Natriumsalze $C_8H_7O_2.Na$ und Essigsäureanhydrid (STAATS, *B.* 13, 138). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 39—40°. Ist nach BARBIER (*Bl.* 33, 55) flüssig, siedet bei 275° und verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Oxim $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3(OH).CH:NOH$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 143,5° (PASCHEN, *B.* 24, 3672).

5-Nitrooxytoluylaldehyd $C_8H_7NO_4 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CHO$. *D.* Wie bei (a-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd (SCHOTTEN, *B.* 11, 789). — Feine, gelblichweifse Nadeln. Schmelzp.: 152°. Schwer löslich in siedendem Wasser,. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

5. ***Methylphenol(3)-Methylal(4), o-Oxy-p-Toluylaldehyd, m-Homosalicylaldehyd.*** *B.* Entsteht, neben p-Oxy-o-Toluylaldehyd, aus m-Kresol, $CHCl_3$ und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 773). — Krystalle. Schmelzp.: 54°; Siedep.: 222—223°. Giebt, mit Eisenchlorid, eine violette Färbung. Löslichkeit und Verhalten gegen NH_3 wie bei (a- und v-)o Oxy-m-Toluylaldehyd.

3. Phen-I[1]-Propylolal, β-Phenylmilchsäurealdehyd $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5.CH(OH).CH_2.CHO$. **Nitrophenylmilchsäurealdehyd** $C_9H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.COH$.

a. o-Nitroderivat. *B.* Die Verbindung mit Aldehyd $C_9H_9NO_4.C_2H_4O$ entsteht, wenn man in ein durch Eis gekühltes Gemisch von Acetaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd sehr vorsichtig 2procentige Natronlauge eintropfen lässt, bis die alkalische Reaktion 5 Minuten bestehen bleibt (BAEYER, DREWSEN, *B.* 16, 2205). Dann wird der überschüssige Aldehyd durch einen Luftstrom entfernt, das abgeschiedene, krystallinisch gewordene Produkt auf porösem Thon abgesogen und aus Aether umkrystallisirt.

Die Verbindung $C_9H_9NO_4.C_2H_4O$ bildet grofse, monokline Prismen. Schmilzt bei 125° unter Abgabe von Aldehyd. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Die wässerige Lösung verliert bei 40—50° Acetaldehyd. Wird von Silberoxyd zu Nitrophenylmilchsäure oxydirt. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, o-Nitrozimmtaldehyd. Mit Alkalien entsteht Indigo.

b. m-Nitroderivat. Die Verbindung mit Acetaldehyd $C_9H_9NO_4.C_2H_4O$ entsteht aus m-Nitrobenzaldehyd, Acetaldehyd und verdünnter Natronlauge, wie das o-Nitroderivat (GÖHRING, *B.* 18, 720). — Nadeln (aus Aether). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol u. s. w. Zersetzt sich bei 100° unter Abgabe von Acetaldehyd. Liefert, beim Kochen mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid, m-Nitrozimmtaldehyd.

c. p-Nitroderivat. Wurde bis jetzt nicht im freien Zustande erhalten. Die Verbindung desselben mit Acetaldehyd $C_9H_9NO_4.C_2H_4O$ entsteht beim Eintröpfeln einer 2procentigen Natronlauge in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von p-Nitrobenzaldehyd und Acetaldehyd, bis zur bleibenden, alkalischen Reaktion (GÖHRING, *B.* 18, 372). — Prismen. Schmilzt, unter Abgabe von Aldehyd, bei etwa 115°. Leicht löslich in Alkohol,

Aether u. s. w. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in Acetaldehyd und p-Nitrozimmtaldehyd. Wird von Ag_2O in p-Nitrophenylmilchsäure übergeführt. Mit $KMnO_4$ entsteht p-Nitrobenzoësäure.

5-Chlor-2-Nitrophenyl-β-Milchsäurealdehyd $C_9H_8ClNO_4 = C_6H_3Cl(NO_2).CH(OH).CH_2.CHO$. *B.* Aus 5-Chlor-2-Nitrobenzaldehyd mit Acetaldehyd und Natronlauge (von 6%), in der Kälte (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 166). — Flüssig. Wird von NaClO in α-Chlornitrophenylmilchsäure, von Ag_2O aber in β-Chlornitrophenylmilchsäure übergeführt.

5-Brom-2-Nitrophenyl-β-Milchsäurealdehyd $C_9H_8BrNO_4 = C_6H_3Br(NO_2).CH(OH).CH_2.CHO$. *B.* Das Additionsprodukt an Acetaldehyd entsteht bei allmählichem Eintröpfeln, unter Kühlung, von Natronlauge (von 6%) bis zu 10 Minuten nicht verschwindender, alkalischer Reaktion, in die Lösung von 5-Brom-2-Nitrobenzaldehyd in Acetaldehyd (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* 284, 150). Man verjagt den überschüssigen Acetaldehyd, fällt mit Wasser und lässt 12 Stunden stehen, wobei man das Wasser einige Male erneuert. — Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwerer in Ligroïn.

Verbindung mit Acetaldehyd $C_9H_8BrNO_4.C_2H_4O$. Blättchen (aus verd. Alkohol) (E., H.). Verliert bei 87° den Aldehyd.

4. 1,2,4-Trimethylphenol(5)-Methylal(6), Trimethyl-o-Oxybenzaldehyd

$C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_3.C_6H(OH).CHO$. *B.* Entsteht, neben einem Körper $C_{10}H_{12}Cl_2O$ (s. u.), beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. $CHCl_3$ in die Lösung von 1 Thl. Pseudocumenol $(CH_3)_3.C_6H_2.OH$ und 1 Thl. NaOH in 50 Thln. Wasser (AUWERS, *B.* 17, 2976). Man kocht 3—4 Stunden lang am Kühler, säuert dann mit HCl an und destillirt. Das wässerige Destillat wird mit Natron versetzt, wobei der Körper $C_{10}H_{12}Cl_2O$ ungelöst bleibt. Die alkalische Lösung fällt man mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 105—106°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, mäfsig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

Verbindung $C_{10}H_{12}Cl_2O = (CH_3)_3.C_6H_2.O.CHCl_2$ (?). *B.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Lösung von Pseudocumenol (AUWERS, *B.* 17, 2977). — *D.* Siehe Trimethyloxybenzaldehyd. — Lange, dicke, glänzende Prismen und Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Unlöslich in kaltem Wasser und Kalilauge, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Wird von Kalilauge bei 110° nicht angegriffen.

Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2O$. *B.* Aus Pseudocumenol, $CHBr_3$ und Kalilauge (AUWERS, *B.* 18, 2656). — Krystalle. Schmelzp.: 105°. Giebt an alkoholisches Kali viel leichter Brom ab, als die analoge Chlorverbindung.

5. Aldehyde $C_{11}H_{14}O_2$.

1. ***Methyl-4-Methoäthylphenol(5)-Methylal(2), p-Thymotinaldehyd*** $CH_3.C_6H_2[CH(CH_3)_2].(OH).COH$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus 130 g $CHCl_3$, 50 g Thymol, 160 g NaOH und 3 l Wasser (KOBEK, *B.* 16, 2097). Man schüttelt die erkaltete Flüssigkeit mit Aether aus, säuert dann an und destillirt mit Wasser. Der nicht flüchtige Aldehyd bleibt im Rückstande und wird aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 133°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Aeufserst schwer löslich in Natriumdisulfit und verbindet sich nicht damit.

Anilid $C_{17}H_{19}NO = (OH).C_{10}H_{12}.CH:N(C_6H_5)$. *D.* Man erwärmt Thymotinaldehyd mit (1 Mol.) Anilin, wäscht das Produkt mit heifsem Ligroïn und löst es in siedendem Ligroïn, unter Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols (KOBEK). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 142°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Methyläther $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3).COH$. *D.* Aus Thimotinaldehyd, CH_3J, NaOH und Holzgeist (KOBEK). — Flüssig. Siedep.: 278°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Anilid $C_{18}H_{21}NO = C_{10}H_{12}(OCH_3).CH.N(C_6H_5)$. *D.* Aus dem Methyläther des Thymotinaldehydes und Anilin (KOBEK). — Täfelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

2. ***Methyl-4-Methoäthylphenol(6)-Methylal(3), p-Carvakrotinaldehyd*** $(CH_3)_2CH.C_6H_2(CH_3).(OH).COH$. Bei ½stündigem Kochen von 20 g Carvakrol mit 60 g NaOH, 100 g H_2O und 16 g $CHCl_3$ (LUSTIG, *B.* 19, 14). Man destillirt das Chloroform

ab, säuert den Rückstand mit HCl an und destillirt. — Oel. Nicht destillirbar; mit Wasserdämpfen flüchtig. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief dunkelgrün gefärbt. Oxydirt sich schon an der Luft zu p-Carvakrotinsäure $C_{11}H_{14}O_3$.

Polymerer Carvakrotinaldehyd $(C_{11}H_{14}O_2)_x$(?). *B.* Entsteht, neben p-Carvakrotinaldehyd, aus Carvakrol, Chloroform und Natronlauge (NORDMANN, *B.* 17, 2633); bleibt im Rückstande von der Darstellung des p-Carvakrotinaldehyds. — Seideglänzende, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 96°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

3. ***3-Dimethoäthylphenol(6)-Methylal, Tertiärbutylsalicylaldehyd*** $(CH_3)_3C.C_6H_3(OH).CHO$. *B.* Aus 45 g Tertiärbutylphenol, 45 g NaOH, 55 g $CHCl_3$ und 500 ccm Wasser (DAINS, ROTHROCK, *Am.* 16, 635). — Bleibt bei —18° flüssig. Siedep.: 251—252° bei 729 mm; spec. Gew. = 1,039 bei 20°. $FeCl_3$ erzeugt eine violette Färbung. Wird durch Acetylchlorid polymerisirt.

Anilid $C_{17}H_{19}NO = OH.C_{10}H_{12}.CH:N.C_6H_5$. Gelbe, monokline Tafeln. Schmelzp.: 87° (DAINS, ROTHROCK). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Ligroïn.

Oxim $C_{11}H_{15}NO_2 = OH.C_{10}H_{12}.CH:N.OH$. Lange, monokline Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 112° (DAINS, ROTHROCK). $FeCl_3$ erzeugt eine Purpurfärbung. Liefert (mit Benzoylchlorid + Natronlauge) ein bei 160° schmelzendes Dibenzoylderivat $C_{25}H_{23}NO_4 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{12}.CH:N.O.C_7H_5O$ (monokline Krystalle; schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$).

Methyläther $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3O.C_{10}H_{12}.CHO$. Flüssig. Siedep.: 274—276° bei 735 mm (DAINS, ROTHROCK, *Am.* 16, 640). Liefert ein dickflüssiges Oxim $C_{12}H_{17}NO_2 = CH_3O.C_{10}H_{12}.CH:N.OH$.

Benzyläther $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5.CH_2O.C_{10}H_{12}.CHO$. Lange, monokline Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 70—71° (D., R.).

Aethylkohlensäureester $C_{14}H_{18}O_4 = C_2H_5O.CO_2.C_{10}H_{12}.CHO$. *B.* Aus dem Natriumsalze des Aldehydes und $ClCO_2.C_2H_5$ (D., R.). — Schmelzp.: 63°.

Paratertiärbutylsalicylaldehyd $(C_{11}H_{14}O_2)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Tertiärbutylsalicylaldehyd mit Acetylchlorid (D., R., *Am.* 16, 642). — Monokline Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und CS_2. Wird von Chamäleonlösung nicht verändert. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird Tertiärbutylsalicylaldehyd regenerirt.

5-Brom-3-Tertiärbutylsalicylaldehyd $C_{11}H_{13}BrO_2 = C_4H_9.C_6H_2Br(OH).CHO$. *B.* Aus dem trocknen Natriumsalze des Tertiärbutylsalicylaldehyds, vertheilt in CS_2, und (1 Mol.) Brom (DAINS, ROTHROCK, *Am.* 16, 642). — Monokline Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 86—87°. $FeCl_3$ erzeugt eine violette Färbung.

Oxim $C_{11}H_{14}BrNO_2 = OH.C_{10}H_{11}Br.CH:N.OH$. Monokline Tafeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 163° (D., R.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn, leicht in Aether und CS_2.

Dibenzoat $C_{25}H_{22}BrNO_4 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{11}Br.CH:N.OC_7H_5O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187° (D., R.). Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

B. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_2$.

I. Aldehyde $C_8H_6O_2$.

1. ***Phenäthylal, Benzoylformaldehyd, Phenylglyoxal*** $C_6H_5.CO.COH + H_2O = C_6H_5.CO.CH(OH)_2$. *B.* 1²-Nitrosoacetophenon scheidet, beim Erwärmen mit einer koncentrirten Lösung von $NaHSO_3$, ein Salz aus, das beim Kochen mit der 10fachen Menge Schwefelsäure (von 30%), unter Abscheidung von Benzoylformaldehyd, zerfällt (PECHMANN, *B.* 20, 2904). $C_6H_5.CO.CH:N.OH + NaHSO_3 = C_6H_5.CO.CH:N.SO_3Na + H_2O$ und $C_6H_5.CO.CH:N.SO_3H + 2H_2O = C_8H_6O_2 + NH_4.HSO_4$. — *D.* Man schüttelt (30 g) Nitrosoacetophenon mit (120 g) einer 35procentigen Natriumdisulfitlösung, verrührt, nach dem Erkalten, mit Alkohol und (1 ccm) Eisessig zu einem dünnen Brei und saugt ab. Man kocht je 30—40 g des Niederschlages mit der 11fachen Menge Schwefelsäure (von 17%) (MÜLLER, PECHMANN, *B.* 22, 2557). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 73°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O; bei 142° bei 125 mm siedet der wasserfreie Aldehyd. Riecht stechend. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, am wenigsten in kaltem

Wasser und Ligroïn. 1 Thl. löst sich in ca. 35 Thln. Wasser von 20°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, aber nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Alkalien in Mandelsäure übergeführt. Liefert, in wässeriger Lösung mit Ammoniak, einen Körper $C_{22}H_{19}N_3O$ (s. u.). Mit Hydroxylamin entsteht ein Körper $C_{16}H_{13}N_3O_3$. Verbindet sich mit 3,4-Toluylendiamin zu Phenyltoluchinoxalin $C_{15}H_{12}N_2$.

Körper $C_{22}H_{19}N_3O$ (?) oder $C_{22}H_{17}N_3O$ (?). *B.* Aus Benzoylformaldehyd, gelöst in Wasser, und Ammoniak (MÜLLER, PECHMANN, *B.* 22, 2559). — Glänzende Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 192—193°. Destillirt unzersetzt. Wird aus der Lösung in Alkalien durch Säuren gefällt.

Körper $C_{16}H_{13}N_3O_3$. *B.* Aus Benzoylformaldehyd und Hydroxylamin (MÜLLER, PECHMANN, *B.* 22, 2560). Entsteht, neben Phenylglyoxim, bei 3stündigem Kochen von (28 g) 1²-Nitrosoacetophenon mit (19,5 g) salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in Wasser (SCHOLL, *B.* 23, 3580). Man kocht den erhaltenen Niederschlag mit Aether aus. — Pulver. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 207—211° (SCHOLL), bei 219° (M., P.). Unlöslich in Alkohol u. s. w. Löst sich in Natron und in heifser Salzsäure.

p-Bromphenylglyoxal $C_8H_7BrO_3 = C_6H_4Br.CO.CH(OH)_2$. *B.* Beim Kochen des (Hydrates des) Acetylderivates des Isonitroso-p-Bromacetophenons mit Wasser (SÖDERBAUM, *Privatmitth.*). — Nadeln. Schmelzp.: 132—133°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Monoxim = Isonitrosobromacetophenon s. d.

Dioxim $C_8H_7BrN_2O_2 = C_6H_4Br.C(N.OH).CH:N.OH$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 169—170° (SÖDERBAUM). Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol.

2. ***Phendimethylal(1,2), Phtalaldehyd*** $C_6H_4(CHO)_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 1¹,1¹,2¹,2¹-Tetrachlor-o-Xylol mit Wasser (COLSON, GAUTIER, *A. ch.* [6] 11, 26). Man neutralisirt genau mit K_2CO_3 und schüttelt mit Aether aus. — Schmelzp.: 52°. Beim Kochen mit wässerigem N_2H_4 entsteht Phtalazin $C_8H_6N_2$.

Phtalaldoxim $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CH:N.OH)_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Mol. Phtalaldehyd mit 4 Mol. $NH_3O.HCl$, 4 Mol. NaOH und Alkohol (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 509). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 245°.

3. ***Phendimethylal(1,3), Isophtalaldehyd*** $C_6H_4(CHO)_2$. Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 89—90° (V. MEYER, *B.* 20, 2005).

Isophtalaldoxim $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CH:N.OH)_2$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol) (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 508). Schmelzp.: 180° (MEYER, *B.* 20, 2005). Wird von Acetylchlorid, schon in der Kälte, glatt in Isophtalonitril und Wasser zerlegt.

Dimethyläther $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_8H_6N_2(OCH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 77° (MÜNCHMEYER).

Diäthyläther $C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_8H_6N_2(OC_2H_5)_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 165° (M.).

4. ***Phendimethylal(1,4), Terephtalsäurealdehyd*** $C_6H_4(CHO)_2$. *B.* Beim Kochen von 1¹,1¹,4¹,4¹-Dichlor-p-Xylol mit (1 Thl.) Bleinitrat und (20 Thln.) Wasser (GRIMAUX, *J.* 1876, 490). Beim Auflösen von 1¹,1¹,4¹,4¹-Dibrom-p-Xylol in rauch. Salpetersäure (W. LÖW, *B.* 18, 2073). Beim Erwärmen von p-Tolylenalkoholäthyläther $OH.CH_2.C_6H_4.CH_2.OC_2H_5$ mit PCl_5 und Behandeln des Produktes mit Wasser (COLSON, *Bl.* 42, 154). — *D.* Man kocht 1 Thl. 1¹,1¹,4¹,4¹-Dibrom-p-Xylol mit 1 Thl. $Pb(NO_3)_2$ und 20 Thln. Wasser, fällt die heifse Lösung mit Na_2SO_4 und filtrirt kochend heifs. Der auskrystallisirte Aldehyd wird mit Soda gewaschen (LÖW, *A.* 231, 363). Man kocht 1 Thl. 1¹,1¹,4¹,4¹-Tetrachlor-p-Xylol 6—8 Stunden lang mit 150—200 Thln. Wasser und neutralisirt dann mit der theoretischen Menge Natron (COLSON, GAUTIER, *Bl.* 45, 508). Man erhitzt (1 Thl.) 1¹,1¹,4¹,4¹-Tetrabrom-p-Xylol mit 3 Thln. Vitriolöl auf 120—130° und giefst das Reaktionsprodukt in Wasser (HÖNIG, *M.* 9, 1153). — Feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 116°; Siedep.: 245—248° (HÖNIG). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in 60 Thln. siedenden Wassers, wenig in kaltem, sehr schwer in kaltem Aether, sehr leicht in Alkohol. Wird von koncentrirter Natronlauge lebhaft zersetzt in Terephtalsäure, p-Oxymethylbenzoësäure $C_8H_8O_3$ und p-Tolylenglykol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$. Liefert, mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, p-Aldehydozimmtsäure $C_{10}H_8O_3$. Wird von alkoholischem KCN in Benzoïndialdehyd $C_{16}H_{12}O_4$ (s. Aldehyde $C_nH_{2n-20}O_4$) umgewandelt. Verbindet sich, in Gegenwart von Vitriolöl, mit Benzol u. s. w., ganz nach Art der Aldehyde der Fettreihe. $C_8H_6O_2 + 2C_6H_6 = (C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CHO + H_2O$. Beim Erwärmen mit Aceton und Natronlauge entsteht erst p-Phenylendimilchsäuremethylketon $C_6H_4[CH(OH).CH_2.CO.CH_3]_2$, das aber leicht Wasser verliert und in p-Phenylendiakrylmethylketon $C_6H_4(CH:CH.CO.CH_3)_2$ übergeht (W. LÖW, *A.* 231, 379). Liefert, mit wässerigem Ammoniak, die Verbin-

dung $N_2(CH.C_6H_4.CHO)_3$ und mit alkoholischem die Verbindung $C_6H_4(CH:NH)_2$. Beim Erhitzen von Terephtalaldehyd mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wird Leukomalachitgrünaldehyd $CHO.C_6H_4.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ gebildet.

Nitroterephtalaldehyd $C_8H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)(CHO)_2$. *B.* Man trägt eine Lösung von KNO_3 in Vitriolöl in eine auf 105° erwärmte Lösung von Terephtalaldehyd in Vitriolöl ein, erwärmt 10—15 Minuten lang auf 110—115°, lässt erkalten, giefst in Wasser und schüttelt mit Aether aus (W. Löw, *A.* 231, 364). — Rhomboëder (aus Aether). Schmelzp.: 86°. Sublimirt in Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und in heifsem Wasser. Liefert, beim Erwärmen mit Aceton und Natronlauge, die Indigoreaktion. Mit wässerigem KCN entsteht Azoxyterephtalaldehydsäure $[CHO.C_6H_3(CO_2H)]_2N_2O$.

Ammoniakderivate. **Hydrobenzamidtrialdehyd** $C_{24}H_{18}N_2O_3 = N_2(CH.C_6H_4.CHO)_3$. *B.* Beim Uebergiefsen von Terephtalaldehyd mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (Oppenheimer, *B.* 18, 575). — Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Indifferent. Wird durch verdünnte Säuren in NH_3 und Terephtalaldehyd zerlegt. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Mit $KMnO_4$ entsteht **Hydrobenzamidtricarbonsäure** $C_{24}H_{18}N_2O_6 = N_2(CH.C_6H_4.CO_2H)_3$, die in perlmutterglänzenden, rhomboëdrischen Täfelchen krystallisirt, und deren Silbersalz die Formel $C_{24}H_{15}N_2O_6.Ag_3$ besitzt.

p-Xylylidendiamin $C_8H_8N_2 = C_6H_4(CH:NH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Terephtalaldehyd oder über festen Terephtalaldehyd (Oppenheimer, *B.* 19, 576). — Glasartige Krystalle. Unschmelzbar. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Säuren in NH_3 und Terephtalaldehyd gespalten. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

Terephtalaldoxim $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CH:N.OH)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Digeriren einer Lösung von Terephtalaldehyd in wenig Alkohol mit einer wässerigen Hydroxylaminlösung (Westenberger, *B.* 16, 2995). — Krystalle. Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Diäthyläther $C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4(CH:N.OC_2H_5)_2$. *D.* Aus Terephtalaldoxim, C_2H_5J und Natriumäthylat (Westenberger, *B.* 16, 2995). — Krystalle. Schmelzp.: 55°.

Diacetat $C_{12}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4(CH.N.O.C_2H_3O)_2$. *D.* Aus Terephtalaldoxim und Acetylchlorid (Westenberger). — Krystalle. Schmelzp.: 155°.

Verbindung $C_{24}H_{20}Br_2O_4 = C_6H_4(CH_2.O.CHBr.C_6H_4.CHO)_2$. *B.* Entsteht, neben Terephtalaldehyd und Terephtalaldehydsäure, beim Auflösen von 1 Thl. $1^1,4^1$-Dibrom-p-Xylol in 5 Thln. rauchender Salpetersäure (W. Löw, *B.* 18, 2073). Man fällt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wäscht man mit Soda, verdunstet sie dann und wäscht den Rückstand mit kaltem Aether, wobei Terephtalaldehyd zurückbleibt. Aus dem ätherischen Filtrate krystallisirt, beim Verdunsten, die Verbindung $C_{24}H_{20}Br_2O_4$. — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 80°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in $NaHSO_3$. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HBr, Terephtalaldehyd und den Glykol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$.

Das **Phenylhydrazinderivat** des Terephtalaldehyds schmilzt bei 230° (Löw, *A.* 231, 364).

2. Aldehyde $C_9H_8O_2$.

1. ***2-Phenolpropenylal, o-Cumaraldehyd*** $OH.C_6H_4.CH:CH.CHO$. *B.* Bei 3—4tägigem Stehen von 10 Thln. Glyko-o-Cumaraldehyd mit Wasser und 1 Thl. Emulsin (Tiemann, Kees, *B.* 18, 1962). $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:CH.CHO + H_2O = C_9H_8O_2 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose). Man schüttelt das Produkt mit Aether aus, koncentrirt die ätherische Lösung und schüttelt sie dann mit (nicht zu viel) $NaHSO_3$. Die Lösung des $NaHSO_3$ wird bei 50—60° durch verdünnte H_2SO_4 zerlegt. — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 133°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. In der wässerigen Lösung bewirkt Eisenchlorid einen schmutzig rothen Niederschlag.

β-Methyläthercumaraldehyd $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CHO$. *V.* Im Cassiaöle (von Cinnamomum Cassia) (Bertram, Kürsten, *J. pr.* [2] 51, 316). — *B.* Bei längerem Stehen von Methyläthersalicylaldehyd mit Acetaldehyd und verd. Natronlauge (Bertram, Kürsten). — Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 45—46°. Siedet nicht unzersetzt gegen 295°. Siedep.: 160—161° bei 12 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn. — Das Oxim schmilzt bei 125—126°

Glyko-o-Cumaraldehyd $C_{15}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:CH.CHO + H_2O$. *B.* Aus Helicin, Acetaldehyd und Natronlauge (Tiemann, Kees, *B.* 18, 1958). $C_{13}H_{16}O_7$

$+ C_2H_4O = C_{15}H_{18}O_7 + H_2O$. — *D.* In eine auf 50° erwärmte, durch NaOH schwach alkalisch gemachte Lösung von 15 Thln. Helicin in 300 Thln. Wasser gieſst man allmählich eine Lösung von 3 Thln. Acetaldehyd in 40 Thln. Wasser. Durch Zutröpfeln von Natronlauge (von 5%) wird die Lösung stets schwach alkalisch erhalten. Man neutralisirt mit H_2SO_4 und krystallisirt den gefällten Glykocumaraldehyd aus Wasser um. — Hellgelbe Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 199°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Linksdrehend. Wird von verdünnten Mineralsäuren nur langsam zerlegt. Emulsin bewirkt Spaltung in Glykose und o-Cumaraldehyd.

Glykocumaraldoxim $C_{15}H_{19}NO_7 + 2H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.C_2H_2.CH:N.OH + 2H_2O$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Glykocumaraldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1961). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 230°. Leicht löslich in heiſsem Wasser, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Aether.

o-Akrylaldehydophenoxyessigsäure $C_{11}H_{10}O_4 = CO_2H.CH_2O.C_6H_4.CH:CH.CHO$. *B.* Eine verdünnte Lösung von o-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2O.C_6H_4.CHO$ wird mit Natronlauge (von 5%) genau neutralisirt und bei 50—60° mit einer eiskalten, wässerigen Lösung von (etwas über 1 Mol.) Acetaldehyd allmählich versetzt und gleichzeitig mit etwas Natronlauge, so dass die Lösung stets schwach alkalisch bleibt (ELKAN, *B.* 19, 3048). — Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 153°.

Nitrocumaraldehyd $C_9H_7NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CH:CH.COH$. a. 3-Nitroderivat. *B.* Bei 6stündigem Stehen von 100 g des trockenen Natriumsalzes des 3-Nitrosalicylaldehydes mit 2¾ l Wasser, 70 g käuflichem Acetaldehyd und 180 g Natronlauge (von 10%) (MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1933). Man fällt durch 125 g Salzsäure (von 20%). — Goldgelbe Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 133°. Ziemlich leicht löslich in heiſsem Wasser, in Alkohol und Eisessig, weniger in Aether. Die wässerige Lösung färbt die Haut ziegelroth.

Methyläther $C_{10}H_9NO_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CHO$. *B.* *B.* Aus dem Silbersalze und CH_3J (MILLER, KINKELIN, *B.* 22, 1716). Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 115°. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 140° entsteht Nitrochinolin (Schmelzp.: 91°).

b. 5-Nitroderivat. *B.* Bei 6stündigem Stehen von 100° des trockenen Natriumsalzes des 5 Nitrosalicylaldehydes mit 2,5 l Wasser, 60 g käuflichem Acetaldehyd und 150 g Natronlauge (von 10%) (MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1932). Man fällt durch 105 g Salzsäure (von 20%). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in heiſsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig.

2. ***3-Phenolpropenylal, m-Cumaraldehyd*** $OH.C_6H_4.CH:CH.CHO$. **m-Akrylaldehydophenoxyessigsäure** $C_{11}H_{10}O_4 + H_2O = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:CH.CHO + H_2O$. *B.* Aus m-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$, Acetaldehyd und verd. Natronlauge (ELKAN, *B.* 19, 3048). — Lange Nadeln. Schmilzt bei 100° unter Verlust des Krystallwassers.

3. ***4-Phenolpropenylal, p-Cumaraldehyd*** $OH.C_6H_4.CH:CH.CHO$. **p-Akrylaldehydophenoxyessigsäure** $C_{11}H_{10}O_4 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:CH.CHO$. *B.* Aus p-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$, Acetaldehyd und verdünnter Natronlauge (ELKAN, *B.* 19, 3049). — Undeutliche Krystalle (aus Wasser). Schmelzpunkt: 182°.

4. ***Phenpropylonal(1¹), Benzoylacetaldehyd*** $C_6H_5.CO.CH_2.COH$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Natrium (1 Atom) in 20—30 Thln. Alkohol unter Eiskühlung, mit 1 Mol. Acetophenon und dann mit (1 Mol. Ameisenester (CLAISEN, FISCHER, *B.* 20, 2192). Man lässt 2—3 Tage an einem kühlen Orte stehen, saugt dann ab, wäscht das Salz mit Alkohol und dann mit Aether und zerlegt es durch verdünnte Essigsäure (CLAISEN, FISCHER, *B.* 21, 1135). — Wenig beständiges Oel. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Verbindet sich mit einem Molekül primärer oder sekundärer Basen. Hydrazinhydrat erzeugt Phenylpyrazol. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu dem Körper $C_9H_8O.N_2H.C_6H_5$. — Das Natriumsalz zersetzt sich, erst bei längerem Kochen mit Wasser, zu Acetophenon und Ameisensäure. Die mit viel Alkohol versetzte wässerige Lösung des Salzes wird durch wenig $FeSO_4$ dunkelviolettroth und durch mehr $FeSO_4$ bordeauxroth gefärbt. Das Salz liefert mit salzsaurem Hydroxylamin bei 0° ein Oxim und in der Wärme einen Körper $C_{18}H_{17}N_3O_3$ (s. u.); beim Erwärmen mit $NH_3O.HCl$ und Natron entsteht Benzoylessigsäurenitril. — $Cu(C_9H_7O_2)_2$.

Hellgrüner Niederschlag, aus feinen Nädelchen bestehend, der sich bald in dunkeloliven-grüne Prismen verwandelt.

Verbindung $C_{18}H_{15}NO_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer ätherischen Lösung von Benzoylacetaldehyd mit einer Lösung von Ammoniumacetat in Eisessig (CLAISEN, FISCHER, *B.* 21, 1138). — Haarfeine, gelbe Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 219—220°. Sehr schwer löslich.

Anilid $C_{15}H_{13}NO = C_7H_5O.CH_2.CH:N.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit einem Anilinsalz (CLAISEN, FISCHER, *B.* 20, 2192). — Gelbe, kurze Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

Methylanilid $C_{16}H_{15}NO = C_9H_7O:N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylacetaldehyd und Methylanilin (CLAISEN, FISCHER, *B.* 21, 1137). — Krystalle. Schmelzp.: 103°.

Benzylanilid $C_{22}H_{19}NO = C_9H_7O:N(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 130° (CLAISEN, FISCHER).

p-Toluid $C_{16}H_{15}NO = C_7H_5O.CH_2.CH:N.C_6H_4.CH_3$. Gelbe Kryställchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 160—163° (CLAISEN, FISCHER).

β-Naphtalid $C_{19}H_{15}NO = C_7H_5O.CH_2.CH:N.C_{10}H_7$. Kleine, bronzefarbene, schwer lösliche Krystalle. Schmelzp.: 180—182° (CLAISEN, FISCHER).

Oxim $C_9H_9NO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CH(:N.OH)$. *B.* Aus (1 Thl.) Natriumbenzoylacetaldehyd, gelöst in (7 Thln.) Wasser und einer konz. wässerigen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid bei 0° (CLAISEN, STOCK, *B.* 24, 132). — Prismen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 86—87°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn und CS_2, ziemlich leicht in heifsem Wasser und in heifsem Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelgrün gefärbt. Natronlauge erzeugt Benzoylessigsäurenitril. Ebenso wirkt Essigsäureanhydrid. Acetylchlorid erzeugt Phenylisoxazolin C_9H_7NO.

Phenylisoxazol $C_9H_7NO = \begin{matrix} CH:C(C_6H_5) \diagdown \\ \dot{C}H \quad\quad N \diagup \end{matrix} O$. *B.* Man übergiefst Benzoylacetaldoxim mit Acetylchlorid (CLAISEN, STOCK, *B.* 24, 134). Man destillirt das überschüssige Acetylchlorid ab, giefst den Rückstand in kalte verd. Natronlauge und fraktionnirt das ausgeschiedene Oel. — Krystallmasse. Schmelzp.: 22—23°; Siedep.: 246—248°. Leicht löslich in Alkohol. Wird beim Erwärmen mit verd. Natron allmählich, durch alkoholisches Natriumäthylat sofort in Benzoylessigsäurenitril umgewandelt.

Körper $C_{18}H_{17}N_3O_3$. *B.* Bei 6—8stündigem Erwärmen auf 100° von (1 Mol.) Natriumbenzoylacetaldehyd, gelöst in (6 Thln.) Wasser, mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$ (CLAISEN, *B.* 24, 137). — Nädelchen (aus Isoamylacetat). Schmelzp.: 197—198°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in Natronlauge.

5. ***Methylphenäthylonal(4), p-Tolylglyoxal*** $C_9H_8O_2 + H_2O = CH_3.C_6H_4.CO.CHO + H_2O$. *B.* Man löst Isonitroso-p-Methyltolylketon $CH_3.C_6H_4.CO.CH(N:OH)$ in Natriumdisulfitlösung und kocht das erhaltene Produkt mit verd. Schwefelsäure (MÜLLER, PECHMANN, *B.* 22, 2560). Beim Kochen des Hydrates des Acetylderivates des Isonitrosomethyl-p-Tolylketons mit Wasser (SÖDERBAUM, *Privatmitth.*). — Nadeln. Schmelzp.: 111 bis 112° (S.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Wasser und Ligroïn. Salpetersäure oxydirt zu Toluylameisensäure. Beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und Vitriolöl färbt sich letzteres grün.

Oxim identisch mit Isonitrosomethyl-p-Tolylketon (s. d.).

Dioxim $C_9H_{10}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.C(N.OH).CH:N.OH$. Feine Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 165° (SÖDERBAUM, *Privatmitth.*). Schwer löslich in $CHCl_3$ und Toluol.

6. ***Methylphenäthylonal(4), Tolylketonaldehyd (?)*** $CH_3.C_6H_4.CO.CHO$. *B.* Aus Dibrommethyl-p-Tolylketon $CHBr_2.CO.C_6H_4.CH_3$ und alkoholischem Kali (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 402). — Krystallwarzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Sublimirt in Nadeln.

Müsste mit der vorhergehenden Verbindung identisch sein.

3. Phen-l¹-Butylonal, Benzoylpropionaldehyd $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.COH$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_3.2CrO_2Cl_2$ mit Wasser BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 471). $C_6H_5.CO.C_3H_7.2CrO_2Cl_2 + H_2O = C_{10}H_{10}O_2 + Cr_2O_4 (?) + 4HCl$. — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 245° bei 775 mm. Spec. Gew. = 1,005 bei 0°; = 0,998 bei 15°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

C. Aldehyd $C_nH_{2n-14}O_2$ bis $C_nH_{2n-18}O_2$

1. β-Naphtolmethylal, β-Naphtol-α-Aldehyd $C_{11}H_8O_2 = OH.C_{10}H_6.CHO$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 50—60 g Chloroform in eine Lösung von 40 g β-Naphtol in 60 g NaOH und 250 ccm Wasser (KAUFFMANN, *B.* 15, 805). Man erwärmt einige Stunden im Wasserbade, filtrirt dann den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit wenig warmem Wasser, behandelt ihn mit HCl und saugt ihn ab. Er wird nun mit Ligroïn behandelt, wobei das Hauptprodukt der Reaktion, ein bei 210° schmelzender Körper, ungelöst zurückbleibt. Der aus dem Ligroïn auskrystallisirte Aldehyd wird durch Lösen in Natronlauge, von einem in Natron unlöslichen, bei 144° schmelzenden Körper getrennt. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht löslich in Alkalien. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid braun gefärbt. Liefert, bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali, β-Naphtol. Wird von Acetylchlorid in Dioxynaphtaldehyd übergeführt. — $Na.C_{11}H_7O_2$. Gelbe Blättchen.

Triacetat $C_{17}H_{16}O_6 = C_2H_3O_2.C_{10}H_6.CH(C_2H_3O_2)_2$. *D.* Man kocht einige Stunden lang ein Gemenge von 1 Thl. Naphtolaldehyd, 1 Thl. Natriumacetat und 2 Thln. Essigsäureanhydrid (KAUFFMANN, *B.* 16, 683). — Krystallpulver oder feine Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 124°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Liefert bei der Destillation etwas Naphtocumarin $C_{13}H_8O_2$. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung.

Di-Oxynaphtaldehyd $C_{22}H_{14}O_3$. *B.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von β-Naphtolaldehyd mit Acetylchlorid (BRADLEY, DAINS, *Am.* 14, 298). — Schmelzp.: 241°. Schwer löslich. Wird von kaltem Vitriolöl in Naphtolaldehyd zurückverwandelt.

2. Diphenyläthanonmethylal, Benzoylphenylacetaldehyd, Formyldesoxybenzoïn $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).COH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen eines Gemisches von gepulvertem Natriumäthylat und absol. Aether in ein gekühltes Gemenge von Desoxybenzoïn und Ameisensäureäthylester (CLAISEN, MEYEROWITZ, *B.* 22, 3278). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Natron und Soda.

III. Aldehyde mit drei Atomen Sauerstoff.

A. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_3$.

Gleichwie die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ aus den Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ dargestellt werden können, so gelingt auch die Darstellung der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Einführung des Aldehydrestes CHO in die zweiatomigen Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$. Man behandelt zu diesem Zweck die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ mit einem Gemenge von Chloroform und Natronlauge:

$$C_6H_4(OH_2) + CHCl_3 + 3\,NaOH = C_6H_3(OH)_2.CHO + 3\,NaCl + 2\,H_2O.$$

Auch hier erfolgt der Eintritt des Aldehydrestes CHO an der o- oder p-Stelle im Verhältniss zu einer der Hydroxylgruppen. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppen kann durch Alkohol- und Säureradikale ersetzt werden. Die alkylirten Aldehyde zeigen eine gröfsere Beständigkeit im freien Zustande als die Stammsubstanzen. Sie entstehen bei der Oxydation von alkylirten Oxyphenolen oder Dioxysäuren mit langer Seitenkette, wobei — ähnlich wie bei der Bildung von Bittermandelöl aus Zimmtsäure — die Seitenkette bis zur Aldehydgruppe verbrennt.

$$CH_3O.C_6H_3(OH).C_3H_5 + O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO + C_2H_4O_2$$

$$CH_2\left\langle{}^{O}_{O}\right\rangle C_6H_3.C_4H_4.CO_2H + O_8 = CH_2\left\langle{}^{O}_{O}\right\rangle C_6H_3.CHO + 2\,CO_2 + C_2H_2O_4 + H_2O.$$

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_3$ können durch Oxydation in die zugehörenden Säuren übergeführt werden; sie reduciren die Lösungen edler Metalle, verbinden sich mit Alkalidisulfiten (aufser dem Orcylaldehyd $C_8H_8O_3$), geben mit Eisenchlorid meist Farbenreaktionen u. s. w. Die Elimination der in die Hydroxylgruppen eingeführten Alkohol- und Säureradikale erfolgt wie bei den analogen Derivaten der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$.

I. Aldehyde $C_7H_6O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CHO$.

1. ***2,3-Phendiolmethylal, 2,3-Dioxybenzaldehyd.*** 3-**Methyläther** (β- oder **m-Methoxylsalicylaldehyd**) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$. *B.* Entsteht, neben Vanillin, bei sechsstündigem Kochen von 5 g Guajakol $CH_3O.C_6H_4.OH$ mit 40 g Chloroform, 600 ccm H_2O und 36 g NaOH (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2021). — *D.* Man säuert an, schüttelt mit Aether aus, schüttelt die ätherische Lösung mit Natriumdisulfitlösung und behandelt letztere Lösung mit H_2SO_4 und Aether. Das Gemenge der beiden Aldehyde wird mit Wasserdampf bei $1^1/_2$—2 Atmosphären Druck destillirt, wobei sich zunächst nur Methoxylsalicylaldehyd verflüchtigt. — Flüssig. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 264—268°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Färbt die Haut gelb. Löst sich mit intensiv gelber Farbe in Alkalien. Riecht nach Salicylaldehyd. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt, mit einem Stich ins Violette. — Das Ammoniaksalz ist ein in Alkohol wenig löslicher, gelber, amorpher Niederschlag. — Das Kaliumsalz krystallisirt (aus Alkohol) in tiefgelben Nadeln.

2. ***2,4-Phendiolmethylal, Dioxybenzaldehyd, Resorcylaldehyd.*** *B.* Entsteht, neben Resorcyldialdehyd $C_8H_6O_4$, beim Erwärmen von 5 Thln. Resorcin mit 80 Thln. NaOH, 500—600 Thln. Wasser und 80 Thln. allmählich zugesetzten Chloroforms (TIEMANN, LEWY, *B.* 10, 2212). — *D.* Das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Reaktionsprodukt wird im Dampfstrome destillirt, um Resorcyldialdehyd zu entfernen. Den erkalteten und filtrirten Rückstand schüttelt man mit Aether aus und entzieht dem Aether den Resorcylaldehyd durch $NaHSO_3$, oder man verdunstet den Aether und krystallisirt den resorcinhaltigen Rückstand aus Benzol um. — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, schwer in kaltem Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Höchst unbeständig; wird durch Säuren und Alkalien leicht verändert. Zerfällt aus feuchter Luft allmählich zu einem rothen, in Aether unlöslichen Pulver. Wird von wasserentziehenden Mitteln (H_2SO_4, P_2O_5, Acetylchlorid . . .) in einen rothen Farbstoff verwandelt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, CO_2 und Resorcin. Giebt mit $NaHSO_3$ ein leicht lösliches Additionsprodukt.

Methyläther $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$. a. 2-Methyläther, o-Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd. *B.* Entsteht in großer Menge, neben p-Methoxylsalicylaldehyd und zwei isomeren Resorcylaldehydmethyläthern $(CH_3O).C_6H_2(OH)(COH)_2$, beim Behandeln des Resorcinmonomethyläthers mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2366). — *D.* Eine Lösung von 5 Thln. Resorcinmethyläther in 500 Thln. H_2O und 80 Thln. NaOH wird allmählich mit 80 Thln. $CHCl_3$ versetzt und dann $4^1/_2$ bis 5 Stunden lang gekocht. Hierauf übersättigt man mit H_2SO_4, schüttelt mit Aether aus und behandelt die ätherische Lösung mit $NaHSO_3$. Die in das Natriumdisulfit übergegangenen Aldehyde werden durch H_2SO_4 in Freiheit gesetzt, in Aether aufgenommen und mit Wasser destillirt. Hierbei bleibt o-Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd zurück. Die überdestillirten Aldehyde zieht man mit Aether aus, verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit kaltem Ligroïn, wobei α-Resorcyldialdehydmethyläther ungelöst bleibt. Die in Lösung gegangenen Aldehyde trennt man durch siedendes Wasser; dieses löst β-Resorcyldialdehydmethyläther und hinterlässt p-Methoxylsalicylaldehyd. — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 153°. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroïn; leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt; färbt sich nicht mit Alkalien. Reducirt langsam FEHLING'sche Lösung in der Hitze. Giebt mit Bleiacetat oder $AgNO_3$ und HN_3 weiße, krystallinische Niederschläge. Das Silbersalz schwärzt sich nicht bei kurzem Kochen mit Wasser.

Oxim $C_8H_9NO_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH:N.OH$. Schmelzp.: 171° (MARCUS, *B.* 24, 3653).

b. 4-Methyläther, p-Methoxylsalicylaldehyd. *B.* und *D.* siehe o-Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd (TIEMANN, PARRISIUS). Entsteht nur in geringer Menge. Bildet sich auch, und zwar in größerer Menge, beim Behandeln von Resorcylaldehyd mit (1 Mol.) KOH und (1 Mol.) CH_3J. — Blättchen. Schmelzp.: 62—63°. Sehr leicht flüchtig. Riecht charakteristisch, angenehm aromatisch. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt. Löst sich in Alkalien mit tief gelber Farbe. Das Silbersalz schwärzt sich bei gelindem Erwärmen.

Dimethyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3O)_2C_6H_3.COH$. *B.* Beim Behandeln von Resorcylaldehyd oder o-Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd mit Kali und Methyljodid (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2370). Bei der Oxydation von Dimethyläther-α- oder β-Umbellsäure $(CH_3O)_2$.

$C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$ mit $KMnO_4$, in der Kälte (W. WILL, *B.* 16, 2117). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 68—69°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn.

Diäthyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CHO$. *B.* Beim Kochen von Resorcylaldehyd mit (2 Mol.) KOH, Aethyljodid und absolutem Alkohol (TIEMANN, LEWY). — Glänzende Blättchen (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 71—72°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

2-Acetmethoxyl-p-Oxybenzaldehyd $C_{10}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_3(OCH_3).COH$. *B.* Durch Stehenlassen der Kaliverbindung des 4-Methyläthers $KO.C_6H_3(OCH_3).CHO$ mit einer ätherischen Lösung von Essigsäureanhydrid (TIEMANN, PARRISIUS). — Nadeln. Schmelzp.: 86°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Durch direktes Behandeln von Methoxyl-p-Oxybenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid erhält man das **Triacetat** $C_2H_3O_2.C_6H_3(OCH_3).CH(C_2H_3O_2)_2$.

Resorcylaldoxim $C_7H_7NO_3 = (OH)_2.C_6H_3.CH:N.OH$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 191° (MARCUS, *B.* 24, 3651). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Resorcylsäurenitrildiacetat.

3. ***2,5-Phendiolmethylal, 2,5-(p)-Dioxybenzaldehyd, Gentisinaldehyd.*** *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von 10 g Hydrochinon mit 100 g Chloroform und 550 ccm (18procentiger) Natronlauge im Wasserbade (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1986). Die Flüssigkeit wird mit H_2SO_4 angesäuert, nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Man koncentrirt den ätherischen Auszug durch Abdampfen und schüttelt ihn dann mit 100 ccm einer 25procentigen Lösung von $NaHSO_3$. Die Lösung des Disulfites wird mit H_2SO_4 und Aether behandelt und der freie Aldehyd abermals mit überschüssiger Natriumdisulfitlösung behandelt. Man entzieht Letzterer, durch Schütteln mit Aether, beigemengtes Hydrochinon und Harze und giebt dann H_2SO_4 und Aether hinzu. Der freie Aldehyd wird aus Benzol umkrystallisirt. — Glänzende, gelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien intensiv gelbroth gefärbt; mit Eisenchlorid entsteht eine bald verschwindend blaugrüne Färbung. Mit H_2S und alkoholischer HCl, bei —20°, entsteht nur β-Trithiogentisinaldehyd. Liefert, beim Schmelzen mit (10 Thln.) KOH, Gentisinsäure.

Anilid $C_{13}H_{11}NO_2 = (HO)_2.C_6H_3.CH:N.C_6H_5$. *D.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Gentisinaldehyd und Anilin (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1987). — Rothe, flache Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rasch verschwindende, grüne Färbung.

5-Methyläther, m-Methoxylsalicylaldehyd $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$. *D.* Durch Kochen von 7,5 g Hydrochinonmethyläther mit 75 g Chloroform und 750 ccm (18procentiger) Natronlauge (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1990). — Aromatisch riechendes, gelbes Oel. Erstarrt im Kältegemisch strahlig-krystallinisch und schmilzt dann bei +4°. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 247—248°. Färbt die Haut intensiv gelb. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung in wässerigem Alkohol giebt mit Eisenchlorid eine beständige und charakteristische, blaugrüne Färbung. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Wird von Salzsäure bei 150° in Methylchlorid und Gentisinaldehyd gespalten.

Anilid $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH:N.C_6H_5$. *D.* Durch Erwärmen von (1 Thl.) des Aldehyds mit (0,62 Thln.) Anilin und Alkohol (TIEMANN, MÜLLER). — Flache, rothe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 59°.

Dimethyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$. *B.* Aus m-Methoxylsalicylaldehyd, CH_3J und $CH_3O.Na$ (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1986). Bei der Oxydation von 2,5-Dimethoxylzimmtsäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$ mit $KMnO_4$ (SCHNELL, *B.* 17, 1387). — *D.* Man löst 0,8 Thle. Natrium in einem Gemisch von Holzgeist und m-Methoxylsalicylaldehyd, giebt 5 Thle. Methyljodid hinzu und kocht. Dann wird der Holzgeist abdestillirt, der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt und das Destillat aus heifsem Wasser umkrystallisirt (TIEMANN, MÜLLER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 51°. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 270°. Im trocknen Zustande geruchlos; beim Erwärmen der Lösungen entwickelt sich ein Geruch nach Kohlrüben. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Wird der ätherischen Lösung nicht durch verdünnte Kalilauge entzogen (Unterschied vom Methoxylsalicylaldehyd). Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von Vitriolöl orangeroth gefärbt. Mit H_2S und alkoholischer HCl, in der Kälte, entstehen α- und β-Trithiodimethylläthergentisinaldehyd.

2-Acet-5-Methoxylsalicylaldehyd $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO$. *D.* Eine methylalkoholische Lösung von 2 Thln. 5-Methoxylsalicylaldehyd und 0,6 Thln. NaOH wird zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit 1,5 Thln. Essigsäureanhydrid und absolutem Aether 4—5 Stunden stehen gelassen (Tiemann, Müller, *B.* 14, 1995). — Nadeln. Schmelzp.: 63°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Wird durch Alkalien sehr leicht in Essigsäure und Methoxylsalicylaldehyd zerlegt.

Triacetat $C_{14}H_{16}O_7 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CH(C_2H_3O_2)_2$. *D.* Durch Kochen von 2-Acetmethoxylsalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid (T., M.). — Nadeln. Schmelzp.: 69—70°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Vitriolöl orangeroth gefärbt.

5-Aethyläther, Aethoxylsalicylaldehyd $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(OH).CHO$. *B.* Entsteht, wenn 15 Thle. $CHCl_3$ allmählich in eine 60° warme Lösung von 14 g Hydrochinonmonoäthyläther in 20 g NaHO und 30—35 Thln. H_2O eingetropft werden (Hantzsch, *J. pr.* [2] 22, 464). — Kurze, dicke, gelbe Prismen. Schmelzp.: 51,5°; Siedep.: 230°. Leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Wird von HCl oder HBr bei 200° nicht angegriffen, mit HJ tritt bei 200° Verkohlung ein. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxysalicylsäure. — Die Alkalisalze sind gelb. — $C_9H_{10}O_3.NaHSO_3$. Fettartiger Brei.

Diäthyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CHO$. *D.* Durch Behandeln von 5-Aethoxylsalicylaldehyd mit KOH, C_2H_5J und Alkohol (Hantzsch). — Feine Nädelchen. Schmelzpunkt: 60°; Siedep.: 280—285°. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel (Ag_2O); wird von Chromsäuremischung total verbrannt. Verdünnte Salpetersäure wirkt nitrirend. Natriumamalgam wirkt nicht ein.

2-Acet-5-Aethoxylsalicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO$. *D.* Aus 5-Aethoxylsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid (Hantzsch). — Nadeln. Schmelzp.: 69°. Siedet unter Zersetzung bei 285°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verliert leicht die Acetylgruppe: durch Vitriolöl schon bei gewöhnlicher Temperatur.

5-Aethoxylnitrosalicylaldehyd $C_9H_9NO_5 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)(OH).CHO$. *D.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Aethoxylsalicylaldehyd mit rauchender Salpetersäure (Hantzsch). — Dünne, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—130°. Nicht unzersetzt flüchtig. In heifsem Wasser viel löslicher als Aethoxysalicylaldehyd.

Dibromveratrumaldehyd $(CH_3O)_2.C_6HBr_2.CHO$. *B.* Bei der Oxydation des Acetats des Dibromeugenolmethylätherdibromids $(CH_3O)_2.C_6HBr_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$ mit CrO_3 (+ Eisessig) (Hell, *B.* 28, 2087). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 122°.

β-**Trithiogentisinaldehyd** $C_{21}H_{18}S_3O_6 = [(OH)_2.C_6H_3.CHS]_3$. *B.* Beim Sättigen, bei —20°, der mit 2 ccm alkoholischer HCl versetzten Lösung von 5 g Gentisinaldehyd in 20 ccm Alkohol, mit H_2S (Wörner, *B.* 29, 148). Man versetzt, nach mehreren Stunden, mit (2 Vol.) $CHCl_3$ (oder Aceton). — Kleine Nadeln (aus Alkohol + $CHCl_3$). Krystallisirt, bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung, mit 2 Mol. $C_2H_5.OH$. Schmilzt bei 190°, unter theilweiser Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, fast unlöslich in $CHCl_3$, Aceton und Benzol. Wird von Jod (+ C_2H_5J) nicht verändert.

Trithiodimethyläthergentisinaldehyd $C_{27}H_{30}S_3O_6 = [(CH_3O)_2.C_6H_3.CHS]_3$.

a. *α*-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem *β*-Derivat, beim Sättigen, in der Kälte, mit H_2S der mit (1/4 Vol.) alkoholischer HCl versetzten 5procentigen Lösung von Dimethyläthergentisinaldehyd in Alkohol (Wörner, *B.* 29, 148). Man krystallisirt das getrocknete Produkt aus heifsem Benzol um; beim Erkalten scheidet sich das *β*-Derivat aus. — Krystallpulver (aus heifsem Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 95—96°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und $CHCl_3$, sehr schwer in Alkohol und Aether. Wird durch Jod in das *β*-Derivat übergeführt.

b. *β*-Derivat. *B.* Siehe das *α*-Derivat (Wörner, *B.* 29, 149). Aus dem *α*-Derivat, mit Jod (W.). — Krystallisirt aus Benzol, mit 2 Mol. C_6H_6, in Nädelchen. Schmelzp.: 180°. Ziemlich schwer löslich in kaltem $CHCl_3$, fast unlöslich in Alkohol.

4. ***3,4-Phendiolmethylal, (α-)o-Dioxybenzaldehyd, Protokatechualdehyd.*** *B.* Beim Erhitzen von Dichlorpiperonal (aus Piperonal und PCl_5) mit Wasser auf 100° (Fittig, Remsen, *A.* 159, 148). $C_8H_4Cl_2O_3 + 2H_2O = C_7H_6O_3 + CO_2 + 2HCl$. Beim Erhitzen von Piperonal mit sehr verdünnter Salzsäure auf 200° (Fittig, Remsen, *A.* 168, 97). $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO = (OH)_2.C_6H_3.CHO + C$. Beim Erhitzen von Opiansäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H$ mit verdünnter HCl auf 170° (Wegscheider, *M.* 3, 792). Aus Vanillin und verdünnter Salzsäure bei 200° (Tiemann, Haarmann, *B.* 7, 620). Beim Behandeln von (1 Thl.) Brenzkatechin mit (10 Thln.) Chloroform und 60 Thln. 16procentiger

Natronlauge (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 1269; TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2015). Entsteht, neben anderen Körpern, beim Schmelzen von Leucotin mit Aetzkali (JOBST, HESSE, *A.* 199, 44). — *D.* Man mischt 1 Thl. Piperonal mit $4^2/_7$ Thln. PCl_5, unter Abkühlen, erwärmt dann 4 Stunden auf 108°, lässt über Nacht stehen, giefst hierauf 54 Thle. Wasser hinzu, lässt 6 Stunden stehen und kocht dann $2^1/_2$ Stunden lang. Man schüttelt endlich mit Aether aus, welcher den Protokatechualdehyd aufnimmt (WEGSCHEIDER, *M.* 14, 382). — Flache Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 150° (F., R.); 153—154° (W.). Löst sich in 20 Thln. kalten Wassers. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in heifsem Toluol, fast gar nicht in kaltem. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün; auf Zusatz von Soda geht die Färbung in Violett und dann in Roth über. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Protokatechusäure über. — $Pb.C_7H_4O_3 + H_2O$. Hellgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen mit Bleizucker. Bleiessig erzeugt einen hellgelben Niederschlag $Pb.C_7H_4O_3 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$ (W.).

Methyläther $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$. a. 3-Methyläther, Vanillin. *V.* Bildet den krystallinischen Ueberzug der Vanille (der Früchte von Vanilla planifolia) (GOBLEY, *J.* 1858, 534; STOKKEBYE, *J.* 1864, 612). In dem Siam-Benzoëharz (JANNASCH, RUMP, *B.* 11, 1635). Findet sich in sehr kleiner Menge in manchen Rübenrohrzuckern (SCHEIBLER, *B.* 13, 335; LIPPMANN, *B.* 13, 662). Findet sich, in kleiner Menge, sehr allgemein verbreitet, in der Holzsubstanz der Pflanzen (SINGER, *M.* 3, 409). In den Blüthen von Nigritella suaveolens (Lauterbrunner Thal) (LIPPMANN, *B.* 27, 3409). — *B.* Bei der Oxydation von Coniferin oder Coniferylalkohol mit Chromsäuregemisch (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 7, 613). Beim Glühen von vanillinsaurem Calcium mit Calciumformiat (TIEMANN, *B.* 18, 1124). Beim Behandeln von Vanillinsäure mit $CHCl_3$ und Kalilauge (MENDELSOHN, TIEMANN, *B.* 9, 1280). Beim Behandeln von Guajakol $OH.C_6H_4.OCH_3$ mit Chloroform und Natronlauge (REIMER, *B.* 9, 424), neben m-Methoxylsalicylaldehyd $CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$ (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2023). Bei der Oxydation von Eugenol mit alkalischer Chamäleonlösung (ERLENMEYER, *B.* 9, 273). Acetvanillin entsteht, neben Acetvanillinsäure, bei der Oxydation von Aceteugenol u. s. w. (s. Acetvanillinsäure). Glykovanillin $C_{14}H_{18}O_8$ zerfällt, beim Behandeln mit Emulsin oder mit verdünnten Säuren, in Glykose und Vanillin (TIEMANN, *B.* 18, 1597). Aus p-Nitro-m-Oxybenzaldehydmethyläther $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$ durch Austausch der Nitrogruppe gegen OH (ULRICH, *B.* 18, 2573). Bei der Oxydation von Olivil mit alkalischer Chamäleonlösung (SCHNEIDER, *J.* 1885, 2039). — *D.* Das Vanillin wird aus der Vanille u. s. w. durch Alkohol und Aether ausgezogen. Zur Reinigung krystallisirt man es aus Ligroïn (Siedep.: 90°) um. Es ist darin, in der Kälte, fast unlöslich, dagegen reichlich löslich bei Siedehitze (JANNNASCH, RUMP).

Quantitative Bestimmung in der Vanille. In einer Stöpselflasche bleiben 30—50 g fein zerschnittene Vanille mit $1-1^1/_2$ l Aether stehen, dann wird der Rückstand noch einmal mit 800—1000 ccm extrahirt, der Aether durch ein Filter abgezogen und der Rückstand ein drittes Mal mit 500—600 ccm Aether extrahirt. Jetzt bringt man die Vanille auf's Filter, wäscht sie mit Aether aus und destillirt den Aether bis auf 150 bis 200 ccm ab. Den Rückstand schüttelt man 10—20 Minuten lang mit 200 ccm eines Gemisches gleicher Theile Wasser und gesättigter Natriumdisulfitlösung, giefst die Disulfitlösung ab und schüttelt nochmals mit 50 ccm Wasser und 50 ccm Disulfitlösung. Alle Disulfitlösung wird nun mit 180—200 ccm reinen Aethers ausgeschüttelt und dann in einem passenden Gefäfs durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (auf 100 ccm Disulfitlösung 150 ccm Schwefelsäure, bestehend aus 3 Vol. H_2SO_4 und 5 Vol. H_2O) zerlegt. Man schüttelt sie dann 3—4 mal mit je 400—500 ccm Aether aus, verdunstet den Aether bei höchstens 50—60° und wägt den Rückstand, nach dem Trocknen über Schwefelsäure (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 8, 1118). — Vanille enthält $1^1/_2-2^1/_2$ % Vanillin. Aufser dem Vanillin kommen keine Riechstoffe in der Vanille vor (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 9, 1287).

Konstitution des Vanillins. Da Vanillin aus Brenzkatechinmonomethyläther entsteht, so muss ihm die Konstitution $CHO:OH:OCH_3 = 1:2:3$ oder $1:4:5$ zukommen, weil die eintretende CHO-Gruppe sich zum Hydroxyl in o- oder p-Stellung begiebt. Die Formel $CHO:OH:OCH_3 = 1:2:3$ ist unmöglich, weil beim Schmelzen des Vanillins mit KOH keine v-Dioxybenzoësäure ($CO_2H:OH:OH = 1:2:3$) entsteht, sondern Protokatechusäure ($CO_2H:OH:OH = 1:3:4$). Daher ist im Vanillin $COH:OH:OCH_3 = 1:4:5$. Hierbei stimmt überein, dass das Vanillin sich durchaus analog dem p-Oxybenzaldehyd verhält.

Monokline Nadeln (SCHADWELL, *J.* 1881, 602). Riecht und schmeckt sehr stark nach Vanille. Schmelzp.: 80—81° (CARLES, *Bl.* 17, 2). Siedet, im Kohlensäurestrome, unzersetzt bei 285°. Lösungswärme in $H_2O = -5{,}2$ Cal.; Neutralisationswärme durch Natron = 9,26 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 186). Mol.-Verbrennungswärme = 914,7 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). 1 g löst sich in 90—100 ccm Wasser bei 14° und in 20 ccm bei

75—80° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 211). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Bei der Destillation an der Luft wird viel Brenzkatechin gebildet. Sublimirt unzersetzt. Reagirt sauer; zerlegt Carbonate und verbindet sich mit Basen. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung; beim Kochen mit Eisenchloridlösung wird Dehydrodivanillin $(CH_3O)_2.C_{12}H_4(OH)_2(COH)_2$ gebildet. Wird von koncentrirter Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Oxydirt sich an feuchter Luft langsam zu Vanillinsäure $C_8H_8O_4$. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200°, in Methylchlorid und Protokatechualdehyd. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Protokatechusäure über. Beim Behandeln einer alkoholischen Vanillinlösung mit Natriumamalgam entstehen Vanillylalkohol $C_8H_{10}O_3$ und Hydrovanilloïn. Beim Erhitzen von Vanillinnatrium mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen Acetvanillin und Vanillecumarin $C_{10}H_8O_3$ (Ferulasäureanhydrid). Mit H_2S (und alkoholischer HCl) entsteht nur β-Trithiovanillin. Vanillin liefert mit Alkalidisulfiten vermuthlich sehr leicht lösliche Doppelsalze: wenigstens wird einer ätherischen Vanillinlösung durch Alkalidisulfit alles Vanillin entzogen. — Kaninchen sterben beim Eingeben von 13 g Vanillin; Vanillin, innerlich eingenommen, wird zu Vanillinsäure oxydirt und geht in den Harn, gröfstentheils als Aethersäure, über (PREUSSE, *H.* 4, 209).

Salze: CARLES; TIEMANN, HAARMANN, *B.* 7, 614. — Das Natriumsalz krystallisirt (aus Alkohol) in Nadeln; es ist wenig löslich in koncentrirter Natronlauge. — $Mg(C_8H_7O_3)_2$. Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Das Baryumsalz wird als Pulver gefällt. — $Zn(C_8H_7O_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag (C.). — Pb.Ā. Niederschlag; krystallisirt aus der Lösung in heifsem Wasser in Schuppen.

p-Oxy-m-Methoxylbenzyliden-o-o-Aminobenzylalkohol, Vanilliden-o-Aminobenzylalkohol $C_{15}H_{15}NO_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH:N.C_6H_4.CH_2.OH$. Grofse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119° (PAAL, LAUDENHEIMER, *B.* 25, 2972). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Bromvanillin $C_8H_7BrO_3 = CH_3O.C_6H_2Br(OH).CHO$. *B.* Bei Versetzen einer wässerigen Vanillinlösung mit Brom (CARLES; TIEMMANN, HAARMANN, *B.* 7, 615). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 160—161°. Geruchlos. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Jodvanillin $C_8H_7JO_3 = CH_3O.C_6H_2J(OH).CHO$. *B.* Beim Erwärmen von Vanillin mit alkoholischer Jodlösung (CARLES). — Nadeln. Schmelzp.: 174°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Dijodvanillin $C_8H_6J_2O_3$. *B.* Aus Vanillin und überschüssigem (alkoholischem) Jod (CARLES). — Krystalle. Unlöslich in $CHCl_3$, löslich in Alkohol uud Aether.

b. **4-Methyläther, Isovanillin.** *B.* Das Acetylderivat entsteht durch Oxydation von Acetylisoferulasäure $C_2H_3O_2.C_6H_3.(OCH_3).C_3H_3O_2$ mit $KMnO_4$ (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 968). Bei dreistündigem Erhitzen eines Gemenges von 4 g Opiansäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H$, 30 ccm Wasser und 8 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,196) auf 160 bis 170° (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 791). Die ausgeschiedenen Krystalle löst man in heifsem Wasser. — Glasglänzende, monokline Säulen oder Tafeln (aus Wasser). Erweicht bei 115° und schmilzt bei 116—117°. Spec. Gew. = 1,196 (WEGSCHEIDER, *M.* 14, 383). In der Kälte geruchlos; riecht in der Wärme nach Vanille und Anisöl. Sublimirt unter geringer Zersetzung. Wenig mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, Eisessig und heifsem Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Essigäther; wenig löslich in Ligroïn und CS_2. Leicht löslich in NH_3 und besonders in Kali, wenig in Soda. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Bildet mit Alkalidisulfiten lösliche Additionsprodukte. Reducirt ammoniakalische Silberlösung nur in der Wärme.

Dimethyläther, Vanillinmethyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$. *B.* Beim Kochen von Vanillinkalium mit Methyljodid und Holzgeist (TIEMANN, *B.* 8, 1135). Beim Glühen von opiansaurem Natrium $(CH_3O)_2.C_6H_2(CHO)(CO_2H)$ mit Natronkalk (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 808). — Nadeln. Schmelzp.: 42—43° (TIEMANN, *B.* 11, 663); Siedep.: 280—285° (B., W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Riecht deutlich nach Vanille.

3-Methyl-4-Aethyläther, Vanillinäthyläther $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_5O).CHO$. *B.* Beim Kochen von Vanillinkalium mit Aethyljodid und absolutem Alkohol (TIEMANN, *B.* 8, 1120). — Prismen. Schmelzp.: 64—65°. Sublimirt unzersetzt. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Vanillin-2-4-Dinitrophenyläther $C_{14}H_{10}N_2O_7 = CH_3O.C_6H_3(CHO).O.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Isoeugenyldinitrophenyläther (EINHORN, FREY, *B.* 27, 2455). Beim Eintragen von (1 Mol.) alkoholischem Kali in eine erwärmte, alkoholische Lösung von (1 Mol.) Vanillin und (1 Mol.) Chlor-2,4-Dinitrobenzol (E., F.). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 131°. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Pikrylvanillin $C_{14}H_9N_3O_9 = CHO.C_6H_3(OCH_3).O.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Oxydiren von (4 g) Isoeugenolpikryläther, gelöst in Eisessig, mit (2,7 g) Chromsäure (EINHORN, FREY, *B.* 27, 2459). Aus Vanillin, Pikrylchlorid und KOH, in alkoholischer Lösung (E., F.). — Grofse Tafeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 114—116°. Mit Phenylhydrazin entsteht sofort Phenylhydrazinpikrat.

Trithiovanillin $C_{24}H_{24}S_3O_6 = [CH_3O.C_6H_3(OH).CHS]_3$. *B.* Beim Sättigen der, mit (3—5 %) alkoholischer HCl versetzten, Lösung von Vanillin in Alkohol, mit H_2S (WÖRNER, *B.* 29, 143). — Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Krystallisirt, aus Benzol, mit 2 Mol. C_6H_6. Schmilzt bei 235—237°, unter Rothbraunfärbung. Schwer löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig. Wird von Jod nicht verändert.

Trithiomethyläthervanillin $C_{27}H_{30}S_3O_6 = [(CH_3O)_2.C_6H_3.CHS]_3$. a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Sättigen, bei —15 bis —20°, der mit 10 ccm alkoholischer HCl versetzten Lösung von 5 g Vanillinmethyläther in 10 ccm Alkohol (WÖRNER, *B.* 29, 145). Das nach einigen Stunden abfiltrirte und getrocknete Produkt wird mit kaltem Benzol behandelt, wobei nur das α-Derivat gelöst wird. — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 168°. Aeufserst leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol. Geht, mit Jod (+ Benzol), in das β-Derivat über.

b. β-Derivat $C_{27}H_{30}S_3O_6$. *B.* Siehe das α-Derivat (WÖRNER, *B.* 29, 146). Aus dem α-Derivat, gelöst in Benzol, und wenig Jod (W.). — Krystallisirt (aus Benzol), mit 2 Mol. C_6H_6, in Nadeln. Krystallisirt, aus Thiophen, mit 2 Mol. Thiophen. Schmelzp.: 220°.

Protokatechualdehydmethylenäther, Piperonal $C_8H_6O_3 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Piperinsäure mit Chamäleonlösung (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 35). $CH_2:O_2.C_6H_3.C_4H_4.CO_2H + O_8 = CH_2.O_2.C_6H_3.CHO + 2CO_2 + C_2H_2O_4$ (Oxalsäure) + H_2O. Aus Protokatechualdehyd, KHO, Holzgeist und CH_2J_2 (WEGSCHEIDER, *M.* 14,388). Das Benzylaminderivat entsteht aus Isosafrolnitrosit und Benzylamin (ANGELI, RIMINI, *G.* 26 [1] 11). — *D.* Man löst 1 Thl. piperinsaures Kalium in 40 Thln. heifsem Wasser und fügt, unter beständigem Umrühren, langsam eine Lösung von 2 Thln. $KMnO_4$ in 40 Thln. Wasser hinzu. Der Niederschlag wird abfiltrirt, anhaltend mit heifsem Wasser gewaschen und das Filtrat destillirt. Das erste Destillat scheidet nach 24stündigem Stehen, in der Kälte, einen Theil Piperonal ab. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der wässerigen Destillate mit Aether. — Zolllange, glänzende Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 37°; Siedep.: 263°; 171° bei 50 mm. (Wird als „künstliches Heliotropin" in der Parfümerie benutzt). Mol.-Verbrennungswärme = 870,6 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 415). Löslich in 500—600 Thln. kaltem Wasser, leicht in Alkohol. In jedem Verhältniss löslich in Aether und in heifsem Alkohol. Bleibt beim Kochen mit Natronlaue unverändert, wird aber beim Kochen mit alkoholischem Kali zur Piperonylsäure $C_8H_6O_4$ oxydirt. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200°, in Protokatechualdehyd und Kohle. Mit PCl_5 entsteht zunächst Piperonalchlorid $C_8H_6O_2.Cl_2$ und dann Dichlorpiperonalchlorid $C_8H_4Cl_2O_2.Cl_2$. Mit H_2S und alkoholischer HCl entstehen α- und β-Trithiopiperonal. Verhält sich im Allgemeinen wie Benzaldehyd: Natriumamalgam erzeugt Piperonylalkohol $C_8H_8O_3$ und zwei isomere Hydropiperoïne $C_{16}H_{14}O_6$. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht die Verbindung $C_{24}H_{18}N_2O_6$; in Gegenwart von etwas Blausäure erhält man eine isomere Verbindung. Verbindet sich mit Anilin zu dem Anilid $C_{14}H_{11}NO_2$.

Piperonal liefert mit $NaHSO_3$ eine in perlmutterglänzenden Schüppchen krystallisirende Verbindung, die bei 100° unverändert bleibt und sich in Wasser und Alkohol wenig löst.

Piperonalphenylmerkaptal $C_{20}H_{16}O_2S_2 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH(S.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1 Mol. Piperonal und 2 Mol. Thiophenol (BAUMANN, *B.* 18, 886). — Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 48°.

Piperonalhydrocyanid $C_8H_6O_3.CNH$ (?). *B.* Bei sechsstündigem Digeriren von 5 Thln. Piperonal mit 5,3 Thln. Blausäure (von 17 %) bei 60—70° (LORENZ, *B.* 14, 793). — Liefert, beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak, das Nitril des Methylendioxyphenylglycins $C_9H_8N_2O_2$ und, beim Kochen mit Salzsäure, Methylenätherdioxymandelsäure $C_9H_8O_5$.

Piperonalchlorid $C_8H_6O_2.Cl_2 = CH_2.O_2.C_6H_3.CHCl_2$. *B.* Aus Piperonal und PCl_5 (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 144). — Flüssig. Siedet nicht ohne Zersetzung bei 230—240°. Zerfällt mit Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in HCl und Piperonal.

Dichlorpiperonal $C_8H_4Cl_2O_3 = CCl_2.O_2.C_6H_3.CHO$. *B.* Das Chlorid dieses Körpers $C_8H_4Cl_2O_2.Cl_2 = CCl_2.O_2.C_6H_3.CHCl_2$ entsteht beim Erwärmen von Piperonal mit (3 Mol.) PCl_5 (FITTIG, REMSEN). Es ist ein Oel, das sich beim Siedepunkt (280°) gröfstentheils zersetzt. Mit kaltem Wasser setzt es sich sofort um in HCl und Dichlorpipe-

ronal. Dieses krystallisirt aus Toluol in Nadeln, die bei 90° schmelzen. Mit Wasser bildet es ein Hydrat $C_8H_4Cl_2O_3 + H_2O$ (?), das über Schwefelsäure langsam das Wasser verliert. Erwärmt man es mit Wasser, so zerfällt es in Salzsäure, CO_2 und Protokatechualdehyd. $CCl_2.O_2.C_6H_3.CHO + 2H_2O = (OH)_2.C_6H_3.CHO + 2HCl + CO_2$.

Brompiperonal $C_8H_5BrO_3 = CH_2.O_2.C_6H_2Br.CHO$. *B.* Man verreibt Piperinsäure mit (2—3 Mol.) Brom und etwas Wasser und destillirt das Produkt mit Sodalösung (Fittig, Mielck). Aus Piperonal, gelöst in CS_2 mit etwas über 2 At. Brom (und etwas Jod) (Oelker, *B.* 24, 2593). — Lange Nadeln (aus Alkohol); Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 129°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol oder Benzol, wenig in kaltem Alkohol. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von Natriumamalgam zu Piperonal reducirt.

6-Nitropiperonal $C_8H_5NO_5 = CH_2.O_2.C_6H_2(NO_2).CHO$. *B.* Beim Erwärmen von Piperonal mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (Fittig, Remsen, *A.* 159, 134). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 95,5°. Sublimirbar. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig (das rohe Nitropiperonal verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol. Mit Sn + Eisessig entsteht Dioxyanthranilmethylenäther.

Bromnitropiperonal $C_8H_4BrNO_5 = CH_2.O_2.C_6H(NO_2)Br.CHO$. *B.* Aus Brompiperonal, gelöst in Eisessig und einem geringen Ueberschuss von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) bei höchstens 50° (Oelker, *B.* 24, 2593). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Leicht löslich.

Bromdinitropiperonal $C_8H_3BrN_2O_7 = CH_2.O_2.C_6Br(NO_2)_2.CHO$. *B.* Beim Eintragen von Brompiperonal in kleinen Portionen, in stark gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (Oelker, *B.* 25, 2594). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 173°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Aceton.

Trithiopiperonal $C_{24}H_{18}S_3O_6 = (CH_2.O_2.C_6H_3.CHS)_3$. a. *α*-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem *β*-Derivat, beim Sättigen der, mit (30 ccm) alkoholischer HCl versetzten und auf —15° abgekühlten, Lösung von (10 g) Piperonal in (70 ccm) Alkohol (Wörner, *B.* 29, 146). Man extrahirt das nach mehreren Stunden abfiltrirte, mit Alkohol gewaschene und getrocknete Produkt mit lauwarmem Benzol, wobei fast nur *α*-Derivat gelöst wird. — Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Aceton und Benzol. Geht, mit Jod (+ Benzol), in das *β*-Derivat über.

b. *β*-Derivat $C_{24}H_{18}S_3O_6$. *B.* Siehe das *α*-Derivat (Wörner). Aus dem *α*-Derivat, gelöst in Benzol, und etwas Jod (W.). — Krystallisirt (aus Benzol) mit 2 Mol. C_6H_6, in Nadeln. Semilzt bei 236°, unter Rothfärbung. Schwerer löslich in Alkohol u. s. w., als das *α*-Derivat.

Piperonal und Basen (Lorenz, *B.* 14, 791). **Verbindung** $C_{24}H_{18}N_2O_6$. *B.* Beim Digeriren von Piperonal mit gesättigter, alkoholischer Ammoniaklösung bei 60—70°, zuletzt unter Zusatz von etwas Aether. — Grofse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 172°. Unlöslich in Wasser und Aether. Unlöslich in Salzsäure; scheidet, beim Erwärmen mit Essigsäure, Piperonal ab.

Verbindung $C_{24}H_{18}N_2O_6$. *B.* Beim Digeriren von Piperonal mit alkoholischem Ammoniak, in Gegenwart von etwas Blausäure. $3C_8H_6O_3 + 2NH_3 = C_{24}H_{18}N_2O_6 + 3H_2O$. — Schiefe Prismen. Schmelzp.: 213°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Indifferent.

Piperonalanilid $C_{14}H_{11}NO_2 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH:N.C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen gleicher Moleküle Piperonal und Anilin. — Nadeln (aus Ligroïn) Schmelzp.: 65°.

Piperonalacetalamin $C_{14}H_{19}NO_4 = CH_2:O_2.C_6H_3.CH:N.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 238,5° bei 50 mm; spec. Gew. = 1,1106 bei 20°/4°; n_D = 1,5283 (Fritsch, *A.* 286, 7). Beim Behandeln mit konc. HCl entsteht Hydrohydrastinin.

Piperonyliden-o-Aminobenzylalkohol $C_{15}H_{13}NO_3 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH:N.C_6H_4.CH_2.OH$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 78° (Paal, Laudenheimer, *B.* 25, 2972). Leicht löslich in Alkohol, Essigäther und Benzol.

Hydropiperoïn $C_{16}H_{14}O_6 = CH_2:O_2.C_6H_3.CH(OH).CH(OH).C_6H_3.O_2.CH_2$. *B.* Entsteht, neben Piperonylalkohol $C_8H_8O_3$ und Isohydropiperoïn, beim Behandeln von Piperonal mit siedendem Wasser und Natriumamalgam (Fittig, Remsen, *A.* 159, 130). — *D.* Die beiden Hydropiperoïne scheiden sich, beim Erkalten der alkalischen Flüssigkeiten, allein aus. Man trennt sie durch Behandeln mit wenig Alkohol in gelinder Wärme, wobei nur Isohydropiperoïn in Lösung geht. — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°.

Fast unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit koncentrirter, wässeriger Kalilauge. Wird von starker Salpetersäure in Nitropiperonal übergeführt.

Chlorid $C_{16}H_{12}O_4.Cl_2$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von Hydropiperoïn mit Acetylchlorid (F., R.). — Undeutlich krystallinische Masse. Schmelzp.: 198°. Fast unlöslich in siedendem Wasser oder Alkohol.

Isohydropiperoïn $C_{16}H_{14}O_6$. *B.* Siehe Hydropiperoïn (Fittig, Remsen). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°; die einmal geschmolzene und erstarrte Substanz schmilzt bei 132°. Nicht sublimirbar. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, in jedem Verhältniss in heifsem. Löst sich leicht in Acetylchlorid (Hydropiperoïn nicht) und liefert nach einiger Zeit dasselbe Chlorid $C_{16}H_{12}O_4.Cl_2$ wie Hydropiperoïn. Wird von koncentrirter Salpetersäure in Nitropiperonal übergeführt.

Acetvanillin $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO$. *B.* Bei längerem Stehen von bei 100° getrocknetem Vanillinnatrium $C_8H_7O_3.Na$ mit einer ätherischen Lösung von Essigsäureanhydrid (Tiemann, Nagai, *B.* 11, 647). — Grofse, platte Nadeln. Schmelzp.: 77°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten.

Essigsaures Acetvanillin $C_{14}H_{16}O_7 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CH(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Entsteht, neben Acetvanillin, bei mehrstündigem Erhitzen von Vanillin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (Tiemann, Nagai, *B.* 8, 1143). Man fällt das Produkt mit Wasser, löst den Niederschlag in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit Natriumdisulfitlösung, wodurch Vanillin und Acetvanillin entfernt werden. — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 88—89°. Riecht **nicht** nach Vanille.

Vanillinoxyessigsäure $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3O.C_6H_3(O.CH_2.CO_2H).CHO$. *B.* Man schmilzt Vanillin mit 1 Mol. Chloressigsäure zusammen und erhitzt das Gemenge mit überschüssiger Kalilauge (spec. Gew. = 1,3) 4 Stunden lang auf dem Wasserbade (Elkan, *B.* 19, 3055). Bei allmählichem Eintragen von 21,1 g $KMnO_4$, gelöst in 525 g Wasser und 16 g Essigsäure (von 50 %), in die Lösung von 21,6 g Isoeugenolessigsäure in 200 g Wasser und 4 g NaOH (Gassmann, Krafft, *B.* 28, 1871). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn und in heifsem Wasser. — Das Kupfersalz ist in Wasser leicht löslich. — Ag.Ā. Niederschlag.

Vanillinbenzoat $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3O.C_6H_3(O.C_7H_5O).CHO$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 75° (Wörner, *B.* 29, 144). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether.

Trithiobenzoylvanillin $C_{45}H_{36}S_3O_9 = [CH_3O.C_6H_3(O.C_7H_5O).CHS]_3$. *B.* Beim Schütteln von (1 Mol.) Trithiovanillin, gelöst in überschüssiger Natronlauge (von 10 %), mit (1 Mol.) Benzoylchlorid (Wörner). Beim Einleiten von H_2S in die Lösung von Vanillinbenzoat in alkoholischer Salzsäure (W.). — Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aceton, sehr wenig in Alkohol und Aether.

Vanillinaldoxim $C_8H_9NO_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH:N.OH$. Schmelzp.: 117° (Lach, *B.* 16, 1787; Marcus, *B.* 24, 3654); 121—122° (Tiemann, Kees, *B.* 18, 1664). Riecht aromatisch. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Vanillinsäurenitrilacetat.

Piperonaloxim $C_8H_7NO_3 = CH_2:O_2.C_6H_3.CH:N.OH$. a. Antiderivat. Schmelzp.: 104° (Hantzsch, *Ph. Ch.* 13, 526; vgl. Marcus, *B.* 24, 3656); 110—112° (Angeli, Rimini, *G.* 26 [1] 11).

b. Synderivat. Schmelzp.: 146°. — Das **Acetat** schmilzt bei 99° (Hantzsch).

Brompiperonaloxim $C_8H_6BrNO_3 = CH_2.O_2.C_6H_2Br.CH:N.OH$. Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168° (Oelker, *B.* 24, 2593). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

6-Nitropiperonaloxim $C_8H_6N_2O_5 = CH_2:O_2.C_6H_2(NO_2).CH:N.OH$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203° (Haber, *B.* 24, 625).

6-Aminopiperonaloxim $C_8H_8N_2O_3 = CH_2:O_2.C_6H_2(NH_2).CH:N.OH$. *B.* Aus 6-Nitropiperonaloxim mit Schwefelammonium (Haber, *B.* 24, 625). — Blättrige Krystallmasse. Schmelzp.: 175,5°.

Diacetylderivat $C_{12}H_{12}N_2O_5 = C_8H_6N_2O_3(C_2H_3O)_2$. Krystallwarzen. Schmelzp.: 188° (Haber, *B.* 24, 626).

2. Aldehyde $C_8H_8O_3$.

1. ***Methylphendiol(3,5)-Methylal(2), Orcylaldehyd*** $CH_3.C_6H_2(OH)_2.CHO$. *B.* Entsteht, neben zwei isomeren Aldehyden $C_9H_8O_4$ (α- und β-Orcendialdehyd), beim Behandeln von 5 Thln. Orcin mit 40—50 Thln. KOH, gelöst in 200—250 Thln. heifsen Wassers, und 20—24 Thln. Chloroform (Tiemann, Helkenberg, *B.* 12, 999). Homoumbelliferon (s. Bd. II, S. 1781) zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Orcylaldehyd und Essigsäure (Pechmann, Welsch, *B.* 17, 1650). — *D.* Man säuert das Produkt mit Schwefelsäure an und destillirt mit Wasser, wobei nur α-Orcendialdehyd entweicht. Den Rückstand schüttelt man mit Aether aus und behandelt den ätherischen Auszug mit Natriumdisulfitlösung. Dadurch wird β-Orcendialdehyd entfernt. Man verdunstet den Aether, löst den Rückstand in Natronlauge, fällt mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag erst aus Benzol und dann aus Wasser um. — Nadeln. Schmelzp.: 177—178°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, heifsem Benzol und siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Anilid $C_{14}H_{13}NO_2 = (OH)_2.C_6H_2(CH_3).CH:N.C_6H_5$. Grofse, gelbe Prismen. Schmelzpunkt: 125—126° (Tiemann, Helkenberg). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

2. ***Methylphendiol(4,5)-Methylal(3), m-Homo-o-Salicylaldehyd*** $CH_3.C_6H_2(OH)_2.CHO$. **5-Methyläther** $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_2(OH)(CH_3).CHO$. *B.* Aus Kreosol $CH_3O.C_6H_3(CH_3).OH$, Chloroform und Natronlauge (Tiemann, Koppe, *B.* 14, 2026). — Gelbes Oel. Siedet bei Luftabschluss unzersetzt bei 270—275°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Färbt die Haut gelb.

3. 2-Aethylphendiol(4,5)-Methylal(1) $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5.C_6H_2(OH)_2.CHO$.

Hydrastinin $C_{11}H_{13}NO_3 = CH_2\left\langle{O \atop O}\right\rangle C_6H_2(CHO).CH_2.CH_2.NH(CH_3)$. *B.* Entsteht, neben Opiansäure, beim Erwärmen von je 10 g Hydrastin mit 500 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) und 25 ccm Wasser auf 50—60° (Freund, Will, *B.* 19, 2800; 20, 90) oder mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4 (Schmidt, Wilhelm, *Privatmitth.*), $C_{21}H_{21}NO_6 + O = C_{11}H_{11}NO_2 + C_{10}H_{10}O_5$. — Wenn die Lösung durch NH_3 nicht mehr gefällt wird, so übersättigt man sie mit starker Kalilauge und krystallisirt den auf Thonplatten getrockneten Niederschlag aus Ligroïn um. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 116—117°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in heifsem Wasser. Zersetzt sich etwas beim Umkrystallisiren aus Benzol oder Essigäther. Die wässerige Lösung schmeckt intensiv bitter und reagirt stark alkalisch. Wird, aus saurer Lösung, durch Kali, nicht aber durch NH_3 oder Na_2CO_3, gefällt. Wird von Zink und Salzsäure zu Hydrohydrastinin reducirt. Hydrastinin zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Hydrohydrastinin und Oxyhydrastinin. Wird von $KMnO_4$ zu Oxyhydrastinin, dann zu Hydrastininsäure oxydirt. Mit verd. HNO_3 entsteht Apophyllensäure. Verbindet sich mit CH_3J zu der Verbindung $C_{13}H_8NO_3J$; in Gegenwart von Holzgeist entsteht aber eine isomere Verbindung. — $C_{11}H_{11}NO_2.HCl$. Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 212°. Leicht löslich in Wasser; die Lösung schmeckt sehr bitter und ist optisch inaktiv. — $(C_{11}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Rothe Nadeln. — $C_{11}H_{11}NO_2.HJ.J_2$. Braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132—134° (Freund, *B.* 22, 457). — $C_{11}H_{11}NO_2.H_2SO_4$. Krystalle, die grün fluoresciren. Leicht löslich. Zersetzt sich gegen 216°. — $(C_{11}H_{11}NO_2)_2.H_2Cr_2O_7$. Schwer löslicher Niederschlag, der aus heifsem Wasser in feinen, goldgelben Nadeln krystallisirt. Zersetzt sich bei 175° unter Gasentwickelung.

Oxim $C_{11}H_{14}N_2O_3 = C_{10}H_{12}NO_2.CH:N.OH$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145 bis 146° (Freund, *B.* 22, 458). — $C_{11}H_{14}N_2O_3.HCl$. Blätter. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{11}H_{14}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Monoacetylhydrastininoxim $C_{13}H_{16}N_2O_4 + 2H_2O = C_{11}H_{13}N_2O_3(C_2H_3O) + 2H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Diacetylhydrastininoxim mit verd. Natronlauge (Freund, *B.* 22, 1157). Man neutralisirt die Lösung durch HCl. — Schmelzp.: 90°. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 139—140°. Löslich in Alkalien und Salzsäure.

Diacetylhydrastininoxim $C_{15}H_{18}N_2O_5 = (C_2H_3O)N.C_{10}H_{11}O_2.CH:N(O.C_2H_3O)$. Blättchen. Schmelzp.: 121—122° (Freund, *B.* 22, 1156). Leicht löslich in Salzsäure.

Jodmethylat (Trimethylhydrastylammoniumjodid) $C_{13}H_{18}NJO_3 = CHO.C_9H_8O_2.N(CH_3)_3J$. *B.* Aus Hydrastinin und CH_3J (Freund, *B.* 22, 2330). — Nadeln. Schmelzp.: 267°. Zerfällt, beim Erwärmen auf Kalilauge, in Trimethylamin, KJ und Hydrastal $CHO.C_9H_7O_2$. — $(C_{13}H_8NO_3Cl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Oxim $C_{13}H_{19}N_2JO_3$ = OH.N:CH.$C_9H_8O_2$.N(CH_3)$_3$J. Glänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 250° (FREUND, *B.* 22, 2331). Leicht löslich in Alkalien.

Hydrastininmethinmethyljodid $C_{13}H_8NJO_3$. *B.* Aus Hydrastinin und CH_3J, in Gegenwart von Holzgeist (FREUND, *B.* 22, 2337). — Krystalle. Schmelzp.: 230—232°. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge. — ($C_{13}H_{18}NO_3Cl$)$_2$.$PtCl_4$. Krystallinisch.

Acetylhydrastinin $C_{13}H_{15}NO_4$ = $C_{10}H_9O_3$N(CH_3).C_2H_3O. *B.* Aus Hydrastinin, gelöst in Benzol, und Essigsäureanhydrid (FREUND, *A.* 271, 388). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 105°.

Methylphenylhydrastylthioharnstoff $C_{18}H_{18}N_2O_3S$ = $C_{10}H_9O_3$.N(CH_3).CS.NH.C_6H_5. *B.* Aus Hydrastinin und Phenylsenföl (FREUND, *A.* 271, 390). — Schmelzp.: 126°.

Benzoylhydrastinin $C_{18}H_{17}NO_4$ = $C_{10}H_9O_3$.N(CH_3).C_7H_5O. Schmelzp.: 98—99° (FR., *A.* 271, 387).

Oxim $C_{18}H_{18}N_2O_4$ = $C_7H_4O_2$(CH:NOH).C_2H_4.N(CH_3).C_7H_5O. Schmelzp.: 146° (FR.).

Benzoyloxyhydrastininhydrat $C_{18}H_{17}NO_5$ = $C_7H_4O_2$.(CO_2H).C_2H_4.N(CH_3).C_7H_5O. *B.* Aus Benzoylhydrastinin und alkalischer Chamäleonlösung (FR., *A.* 271, 387). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—170°.

Dibromhydrastinin $C_{11}H_9Br_2NO_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf eine wässerige Lösung von Hydrohydrastinin (FREUND, *B.* 22, 488). Man zerlgt das gebildete Salz durch Alkalien. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 125°.

B. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_3$ bis $C_nH_{2n-12}O_3$.

I. Aldehyde $C_8H_6O_3$ = OH.C_6H_3(CHO)$_2$.

1. ***4-Phenyloläthylonal*** OH.C_6H_4.CO.CHO. p-Aethoxylphenylglyoxal $C_{10}H_{10}O_4$ = C_2H_5O.C_6H_4.CO.CH(OH)$_2$. *B.* Beim Erhitzen des Acetylderivates des Isonitroso-p-Acetylphenoläthyläthers mit Wasser (SÖDERBAUM, *Privatmitth.*). — Nadeln. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 98°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Monoxim C_2H_5O.C_6H_4.CO.CH:N.OH = Isonitroso-p-Acetylphenoläthyläther (s. d.).

Dioxim $C_{10}H_{12}N_2O_3$ = C_2H_5O.C_6H_4.C(N.OH).CH:N.OH. Nadeln. Schmelzp.: 170 bis 171° (SÖDERBAUM). Schwer löslich in Benzol, sehr leicht in absol. Alkohol.

2. ***2-Phenoldimethylal(1,3), (v)β-Oxyisophtalaldehyd.*** *B.* Entsteht, neben (a-)Oxyisophtalaldehyd, beim Kochen von Salicylaldehyd mit $CHCl_3$ und Natronlauge (VOSWINCKEL). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Ligroïn (Trennung von a-Oxyisophtalaldehyd). Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

3. ***4-Phenoldimethylal(1,3), (α-)Oxyisophtalaldehyd.*** *B.* Beim Kochen von Salicylaldehyd oder p-Oxybenzaldehyd mit $CHCl_3$ und Natronlauge (VOSWINCKEL, *B.* 15, 2022). $C_7H_6O_2$ + $CHCl_3$ + 3NaOH = $C_8H_6O_3$ + 3NaCl + 2H_2O. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, schwieriger in Alkohol, schwer in siedendem Wasser; fast unlöslich in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, α-Oxyisophtalsäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

2. Aldehyde $C_9H_8O_3$ = (OH)$_2$.C_6H_3.CH:CH.CHO.

1. ***3,4-Phendiolpropenylal, Ferulaaldehyd*** $C_{10}H_{10}O_3$ = (CH_3O, OH).C_6H_3.C_2H_2.CHO. *B.* Bei 3tägigem Stehen bei 30—40° von Glykoferulaaldehyd (s. u.) mit Wasser und 2—5% Emulsin (TIEMANN, *B.* 18, 3484). Man zieht den gebildeten Ferulaaldehyd mit Aether aus, bindet ihn an $NaHSO_3$, wäscht das Bisulfitdoppelsalz mit Alkohol und zerlegt es durch verdünnte H_2SO_4. Der freie Aldehyd wird in Benzol gelöst und durch Ligroïn ausgefällt. — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 84°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt; beim Kochen mit Eisenchlorid tritt starker Vanillegeruch auf.

Glykoferulaaldehyd $C_{16}H_{20}O_8$ + 2H_2O = (CH_3O, $C_6H_{11}O_6$).C_6H_3.C_2H_2.CHO + 2H_2O. *B.* Zu der auf 70° erwärmten Lösung von 6 Thln. Glykovanillin in 70 Thln. Wasser und einigen Tropfen Natron lässt man allmählich die Lösung von 1 Thl. Acetaldehyd in 20 Thln. Wasser einfließen und tröpfelt gleichzeitig so viel Natronlauge (von 5%) hinzu, dass die Lösung stets schwach alkalisch bleibt. Dann übersättigt man mit verdünnter

H_2SO_4 (TIEMANN, *B.* 18, 3482). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 200—202°. Linksdrehend. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Emulsin in Glykose und Ferulaaldehyd gespalten.

Glykoferulaaldoxim $C_{16}H_{21}NO_8 = (CH_3O,C_6H_{11}O_6).C_6H_3.C_2H_2.CH:N.OH$. Nadeln. Schmelzp.: 163° (TIEMANN, *B.* 18, 3484). Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

Methylenäther, Piperonylakroleïn $C_{10}H_8O_3 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH:CH.CHO$. *B.* Bei 48stündigem, gelindem Erwärmen unter häufigem Umschütteln von 10 g Piperonal mit 15 g Acetaldehyd, 900 g Wasser und 10 g Natronlauge (von 10%) (LADENBURG, SCHOLTZ, *B.* 27, 2958). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°; Siedep.: 180—190° bei 20 mm.

Anilid $C_{16}H_{13}NO_2 = C_{10}H_8O_2:N.C_6H_5$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 118° (L., S.).

2. ***2-Aethenylphendiol(4,5)-Methylal*** $(OH)_2.C_6H_2(C_2H_3).CHO$. **Hydrastal** $C_{10}H_8O_3 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2(C_2H_3).CHO$. *B.* Beim Kochen von Trimethylhydrastylammoniumjodid mit Kalilauge (FREUND, *B.* 22, 2333). $CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2(CHO).CH_2.CH_2.N(CH_3)_3J + KOH = C_{10}H_8O_3 + N(CH_3)_3 + KJ + H_2O$. — Tafeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 78—79°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

3. Methyl-4-Methoäthylphenol(5)-Dimethylal(2,6), Thymodialdehyd $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_3)_2.CH.C_6H(OH,CH_3)(CHO)_2$. *B.* Entsteht, neben p-Thymotinaldehyd $OH.C_{10}H_{12}.CHO$, beim Erwärmen eines Gemisches aus Thymol, Chloroform und Natronlauge (KOBEK, *B.* 16, 2104). — *D.* Siehe Thymotinaldehyd S. 90. Scheidet sich im wässerigen Destillat ab und wird, durch Lösen in Soda, vom beigemengten Thymol befreit. — Gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 79—80°. Wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt.

4. 3,4-Phendiolpentyldiënal $C_{11}H_{10}O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CHO$. **Methylenäther, Piperinsäurealdehyd** $C_{12}H_{10}O_3 = CH_2:O_2.C_6H_3.C_4H_4.CHO$. *B.* Man trägt 10 g Acetaldehyd in die Lösung von 5 g Piperonylakroleïn in 50 g Alkohol ein, versetzt erst, bis zur Trübung, mit Wasser, und dann unter Kühlung und Umschütteln mit 4 g Natronlauge (von 4%) (SCHOLTZ, *B.* 28, 1368). — Rothe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 89—90°.

IV. Aldehyde mit vier Atomen Sauerstoff.

A. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_4$.

I. Trioxybenzaldehyde $C_7H_6O_4$.

1. ***Phentriolmethylal*** $(OH)_3.C_6H_2.CHO$. **Triäthyläther** $C_{13}H_{18}O_4 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.CHO$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (4 g) Triäthyläther-α- oder β-Aeskuletinsäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.C_2H_2.CHO$ in 250 ccm Wasser und etwas Natron mit einer verdünnten Lösung von $KMnO_4$, so lange noch rasche Entfärbung erfolgt (W. WILL, *B.* 16, 2112). — Spiefsige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich, bei gelindem Erwärmen, in $NaHSO_3$. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, nach 2stündigem Erwärmen, mit Spiegelbildung. Wird von kalter, verdünnter Chamäleonlösung nicht angegriffen, geht aber beim Erwärmen damit in Triäthoxylbenzoësäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CO_2H$ über.

2. ***2,3,4-Phentriolmethylal, Pyrogallolcarbonaldehyd*** $(OH)_3.C_6H_2.CHO$. **Triäthyläther** $C_{13}H_{18}O_4 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.CHO$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Triäthylätherdaphnetinsäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CH:CH.CO_2H$ mit Chamäleonlösung (W. WILL, JUNG, *B.* 17, 1088). — Krystallmasse. Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkalidisulfiten.

3. ***3,4,5-Phentriolmethylal*** $(OH)_3.C_6H_2.CHO$. **3,5-Dimethyläther, Syringaaldehyd** $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)_2C_6H_2(OH).CHO$. *B.* Beim Behandeln von Glykosyringaaldehyd (Bd. II, S. 1117) mit Emulsin oder mit verd. H_2SO_4 (KÖRNER, *G.* 18, 215).

$C_{15}H_{20}O_9 + H_2O = C_9H_{10}O_4 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose). — Kleine Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 111,5°. Riecht nach Vanille.

Methylenmethyläther, Myristicinaldehyd $C_9H_8O_4 = CH_2:O_2:C_6H_2(OCH_3).CHO$. *B.* Man übergiefst (4 g) fein gepulvertes $KMnO_4$ mit (3 g) geschmolzenem Myristicin und trägt das im Kältegemisch erstarrte und dann gepulverte Gemenge allmählich in 98—100° heifses Wasser (SEMMLER, *B.* 24, 3819). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130°. Siedet gegen 290—295°.

Glykosyringaaldehyd s. Bd. II, S. 1117.

4. ***2,4,5-Phentriolmethylal*** $C_7H_6O_4$. **Trimethyläther, Asarylaldehyd** $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Asaron durch CrO_3 oder durch $KMnO_4$ (BUTLEROW, RIZZA, *Ж.* 19, 3). — *D.* Man vermischt 5 g fein zerriebenes Asaron mit 7,5 g fein gepulvertem $KMnO_4$ und trägt das Gemisch allmählich in 750 g kochenden Wassers ein. Man filtrirt siedend heifs. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des Trimethyläthers $C_{10}H_{12}O_4$ aus. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 114°, fängt aber bereits bei 100° an zu sublimiren. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Aether, Benzol und Ligroïn. Löst sich in $NaHSO_3$. Liefert ein in gelben Prismen krystallisirendes **Phenylhydrazinderivat** $C_{10}H_{12}O_3.N_2H(C_6H_5)$.

Oxim $C_{10}H_{13}NO_4 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CH:N.OH$. *B.* Aus Asarylaldehyd und NH_3O (FABINYI, *Z. ph. Ch.* 12, 578). Das Hydrochlorid entsteht durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Asaron mit Isoamylnitrit und HCl (F.). — Fettglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 138,3°. — $C_{10}H_{13}NO_4.HCl$. Wird in goldgelben Krystallen erhalten, beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Oxims. Schmelzpunkt: 155,4°. Giebt, an Wasser, alle Salzsäure ab. Tröpfelt man HCl in ein Gemisch aus Asaron, absol. Alkohol und Isoamylnitrat, so erhält man ein Hydrochlorid, das (aus Eisessig) in gelblichgrünen, glänzenden Pyramiden krystallisirt und bei 159,4° schmilzt. Tröpfelt man, umgekehrt, $C_5H_{11}.NO_2$ in ein Gemisch aus Asaron, absol. Alkohol und konc. HCl, so resultirt ein Hydrochlorid, das (aus Eisessig) in metallglänzenden, ziegelrothen Prismen krystallisirt und bei 161,6° schmilzt. — $C_{10}H_{13}NO_4.HBr$. Schmelzp.: 161,9—163,7°. — $C_{10}H_{13}NO_4.H_2SO_4$. Hellgrünlichgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 144°.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 14° (F.).

2. Phen-l^1,l^2,l^3-Butyltriolal, Phenyltetrose $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO$. *B.* Durch Reduktion einer stets sauer gehaltenen Lösung von 5 g Phenyltrioxybuttersäure in 30 g Alkohol und 40 g Wasser mit 100 g Natriumamalgam (von 2,5%) bei 0° (E. FISCHER, STEWART, *B.* 25, 2559). — Syrup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

B. Aldehyde $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. 3,5-Phendioldimethylal(1,2), Resorcyldialdehyd $C_8H_6O_4 = (OH)_2.C_6H_2(CHO)_2$. *B.* Entsteht, neben Resorcylaldehyd $C_7H_6O_3$, beim Behandeln von Resorcin mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, LEWY, *B.* 10, 2212). $C_6H_4(OH)_2 + 2CHCl_3 + 6NaOH = (OH)_2.C_6H_2(CHO)_2 + 6NaCl + 4H_2O$. — *D.* Man versetzt eine Lösung von 5 g Resorcin in 500—600 ccm Wasser und 80 g NaOH, allmählich mit 80 g Chloroform, kocht schliefslich 10 Minuten lang, säuert mit H_2SO_4 an und destillirt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich Resorcyldialdehyd, während Resorcylaldehyd zurück bleibt. — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 127°. Sublimirt schon bei 110°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$. Wird der ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen. Giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in kochender Kalilauge. Liefert mit Anilin und Alkohol gelbe Nadeln, die bei 199° schmelzen.

Methyläther $C_9H_8O_4 = CH_3O.C_6H_2(OH)(COH)_2$. a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Methyläther und zwei isomeren Aldehyden $C_8H_8O_3$, durch Behandeln von Resorcinmonomethyläther mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2369). — *D.* Siehe Resorcylaldehyd $C_8H_8O_3$ S. 97. — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 179°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Löst sich in Alkalien mit schwach

gelber Farbe. Giebt mit Bleiacetat und NH_3 eine gelbe Fällung; durch $AgNO_3$ und NH_3 wird Silber ausgeschieden.

b. β-Derivat. *B.* und *D.* siehe den α-Methyläther (Tiemann, Parrisius). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 88—89°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien gelb, durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Giebt mit Bleiacetat und NH_3 einen gelblichen, mit $AgNO_3$ und NH_3 einen weifsen Niederschlag.

Oxim $C_8H_8N_2O_4 = (OH)_2.C_6H_2(CH:N.OH)_2$. Schmelzp.: 209° (Marcus, *B.* 24, 3652). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

2. Orcendialdehyd $C_9H_8O_4 = (HO)_2.C_6H(CH_3)(CHO)_2$. *B.* Bei der Einwirkung eines Gemenges von Chloroform und Kalilauge auf Orcin $CH_3.C_6H_3(OH)_2$ entstehen zwei isomere Aldehyde $C_9H_8O_4$ und Orcylaldehyd $C_8H_8O_3$ (Tiemann, Helkenberg, *B.* 12, 1003). — *D.* s. o.

a. α-***Orcendialdehyd.*** Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 117—119°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Wird einer ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ leicht entzogen.

Dianilid $C_{21}H_{18}N_2O_2 = C_7H_4(OH)_2.(CH:N.C_6H_5)_2$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung von α-Orcendialdehyd in absolutem Alkohol mit Anilin (T., H.). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 281°. Wird von verdünnten Säuren leicht in Anilin und Orcendialdehyd gespalten.

b. β-***Orcendialdehyd.*** Lange, schwach gelbe Spiefse (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 168° (T., H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und auch in siedendem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt; überschüssiges Ammoniak löst den anfangs erzeugten rothbraunen Niederschlag nicht auf (Unterschied von α-Aldehyd). Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig (Trennung von α-Aldehyd). Wird der ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen.

C. Aldehyd $C_nH_{2n-20}O_4$.

Diphenyläthanolondimethylal(1⁴,2⁴), Benzoïndialdehyd $C_{16}H_{12}O_4 = COH.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.COH$. *B.* Man versetzt eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Terephtalaldehyd mit einer kalt gesättigten Lösung von KCN und wäscht den erhaltenen Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Wasser (Oppenheimer, *B.* 19, 1874; vgl. Grimaux, *C. r.* 83, 826). $2C_8H_6O_2 = C_{16}H_{12}O_4$. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 170—174°. Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in siedendem Alkohol. Reducirt, in der Kälte, alkalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Löst sich in Natronlauge, dabei in Benzoïndicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_6$, p-Xylylenalkohol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$, Terephtalsäure u. s. w. zerfallend.

V. Aldehyde mit fünf und sechs Atomen Sauerstoff.

I. Aldehyd $C_8H_6O_5$.

Apiolaldehyd $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)_2.C_7H_3O_2.CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Apiol oder Isapiol durch CrO_3 (Ciamician, Silber, *B.* 21, 1626; vgl. Ginsberg, *B.* 21, 1193). — *D.* Man giefst die Lösung von 6 g CrO_3 in 100 ccm Essigsäure (spec. Gew. = 1,06) in eine Lösung von 4 g Isapiol in 40 ccm Eisessig (Ciamician, Silber, *B.* 21, 2130). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 102°; Siedep.: 315°. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Wird von $KMnO_4$ zu Apiolsäure oxydirt. Liefert, beim Auflösen in (3 Thl.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48), Oxalsäure und ein bei 116° schmelzendes **Nitroderivat**, das in goldglänzenden Nadeln krystallisirt (Ginsberg, *B.* 21, 1193). Beim Erwärmen mit 20 Thln. Brom entsteht aus diesem Nitroderivat ein **Körper** $C_{10}H_8Br_4O_5$, der (aus Alkohol) in silberglänzenden Blättchen krystallisirt und bei 159° schmilzt (G., *B.* 21, 2516).

Apiolaldoxim $C_{10}H_{11}NO_5 = C_9H_9O_4.CH:N.OH$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpupkt: 160—161° (Ciamician, Silber, *B.* 21, 1628). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Aether und in heifsem Alkohol.

Acetylderivat $C_{12}H_{13}NO_6 = C_{10}H_{10}O_4.N.OC_2H_3O$. *B.* Aus Apiolaldoxim und Essigsäureanhydrid (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 2130). — Lange, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Verbindung $C_7H_7NO_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen der Lösung von 1 g Apiolaldehyd in 10 ccm Eisessig in 40 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 21, 1629). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138°.

2. Biphenyltetroldimethylal $C_{14}H_{10}O_6 = CHO.C_6H_2(OH)_2.C_6H_2(OH)_2.CHO$.

Dehydrodivanillin $C_{16}H_{14}O_6 = (CH_3O, OH).C_6H_2(CHO).C_6H_2(CHO)(CH_3O, OH)$. *B.* Beim Kochen von Vanillin mit einer wässerigen Eisenchloridlösung (TIEMANN, *B.* 18, 3493). Man löst den gebildeten Niederschlag in Natron und fällt die Lösung mit CO_2. — Nadeln. Schmelzp.: 304—305°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht in Natronlauge. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Dehydrodiprotokatechusäure $C_{14}H_{10}O_8$.

Tetramethyläther $C_{18}H_{18}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CHO).C_6H_2(CHO)(OCH_3)_2$. *B.* Aus Dehydrodivanillin, $C_2H_5O.Na$ und CH_3J (TIEMANN, *B.* 18, 3494). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol und Aether.

VI. Ketone und Oxyketone.

A. Ketone $C_nH_{2n-4}O$.

Isomere Ketone s. Bd. I, S. 1011.

1. Keton C_6H_8O.

Heptachlorcyclohexenon, Heptachlorketotetrahydrobenzol C_6HCl_7O.

a. α-Derivat $CCl_2\left\langle\begin{matrix}CCl & CCl\\ CHCl.CCl_2\end{matrix}\right\rangle CO$ (?). *B.* Man sättigt eine Lösung von 1 Thl. m-Chloranilin in 10 Thln. Eisessig und 1 Thl. konc. HCl, ohne zu kühlen, mit Chlor und lässt die Lösung einige Tage bei Luftabschluss stehen (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 548). Man destillirt die Hälfte des Eisessigs im Vakuum ab und lässt den Rückstand an der Luft verdunsten. Man zieht von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit von den sich ausscheidenden Krystallen ab. Erst krystallisirt das α-Derivat, später das β-Derivat, das man aus Aether + Ligroïn umkrystallisirt und durch mechanisches Auslesen der Krystalle rein erhält. — Große, monokline, glänzende Säulen (aus Aether + Ligroïn), die beim Aufbewahren matt werden. Schmelzp.: 98°. Riecht nach Campher. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2, schwerer in kaltem Ligroïn. Zerfällt, bei 170° in Hexachlorcyclohexadiënon C_6Cl_6O und HCl. Wird von $SnCl_2$ (oder KJ) und Eisessig zu 2,3,4,6-Tetrachlorphenol reducirt. Beim Kochen mit Kaliumacetat und Eisessig entsteht Pentachlorphenol. Mit Natriummethylat und Holzgeist entsteht der Aether $(CH_3O)_4.C_6Cl_3.OH$.

b. β-Derivat $CCl\left\langle\begin{matrix}CHCl.CCl_2\\ CCl.CCl_2\end{matrix}\right\rangle CO$ (?). *B.* Siehe das α-Derivat (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 549). — Glänzende Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 80°. Beim Erhitzen auf 220° entsteht Perchlorphenylenoxyd. Wird von $SnCl_2$ (und Eisessig) zu 2,3,4,6-Tetrachlorphenol, von KJ (und Eisessig) zu Pentachlorphenol reducirt. Beim Kochen mit Kaliumacetat (und Eisessig) entsteht Hexachlorcyclohexadiënon. Natriummethylat erzeugt den Aether $(CH_3O)_4.C_6Cl_3.OH$.

Oktochlorcyclohexadiënon C_6Cl_8O. a. α-Derivat $CCl\left\langle\begin{matrix}CCl.CCl_2\\ CCl_2.CCl_2\end{matrix}\right\rangle CO$ oder $CCl_2\left\langle\begin{matrix}CCl:CCl\\ CCl_2.CCl_2\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Entsteht, neben Hexachlorcyclohexadiënon, beim Sättigen einer Lösung von 1 Thl. Pentachlorphenol in 10 Thln. Eisessig mit Chlor (BENEDIKT, SCHMIDT, *M.* 4, 607; ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 550). Das Produkt wird aus Ligroïn umkrystallisirt. Beim Chloriren von Phenol in Gegenwart von $SbCl_5$ oder $FeCl_3$ (BARRAL, *Bl.* [3] 13, 491). Entsteht auch beim Erhitzen von Hexachlorcyclohexadiënon (Schmelzp.: 106°) für sich oberhalb 210° oder mit Brom auf 165° (BARRAL). — Zolllange, glänzende Säulen. Schmelzp.: 102—103°. Destillirt unzersetzt. Reduktionsmittel erzeugen Pentachlorphenol. Mit Essigsäureanhydrid entsteht Pentachlorphenolacetat.

b. *β*-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem *α*- und *γ*-Derivat, beim Chloriren von Phenol in Gegenwart von $SbCl_5$ (BARRAL, *Bl.* [3] 13, 492). — Flache, orthorhombische Prismen. Schmelzp.: 89,5—90°.

c. *γ*-Derivat. *B.* Siehe das *β*-Derivat (BARRAL). — Monokline Prismen. Schmelzpunkt: 88—89° (BARRAL).

2. l-Methyl-l-Cyclohexenon(3), Δ^2-l-Methyl-3-Ketohexenylen $C_7H_{10}O = CH_2\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):CH\\CH_2\quad CH_2\end{matrix}\right\rangle CO$.

B. Man kocht die beiden Δ^2-1-1-Methyl-3-Ketohexenylencarbonsäure-Aethylester $C_{10}H_{14}O_3$ (20 g) mit 200 ccm Schwefelsäure (von 5—10%) (HAGEMANN, *B.* 26, 884). Man kocht 2 Tag lang 1 Thl. Methylendiacetessigester mit 10 Thln. Schwefelsäure (von 10%) und destillirt mit Wasserdampf (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* 281, 97). Das Destillat wird mit K_2CO_3 gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Kochen von Dihydrolutidindicarbonsäureester mit konc., alkoholischem Kali (SCHIFF, PROSIO, *G.* 25 [1] 76). — Oel. Siedep.: 200—201° (i. D.). Spec. Gew. = 0,9714 bei 20°/4°. Mischbar mit Wasser. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Bernsteinsäure und Toluchinon (?). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung, bei 0°, entsteht 5-Hexanonsäure. Beim Erhitzen mit ameisensaurem Ammoniak auf 220° entsteht Tetrahydro-m-Toluidin. Liefert, mit PCl_5, 3-Chlor-1-Methylhexadiën(1,3).

Dibromid $C_7H_{10}Br_2O = CH_2\left\langle\begin{matrix}CO.CHBr\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CBr.CH_3$. Oel (KN., KL.). Sehr unbeständig. Zerfällt leicht in HBr und m-Kresol.

3. Ketone $C_8H_{12}O$.

1. ***2,4-Dimethyl-1-Cyclohexenon(6)*** $CH\left\langle\begin{matrix}C(CH_3).CH_2\\CO\quad CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$. Ist in Bd. I, S. 1012 beschrieben.

Oxim $C_8H_{13}NO = CH\left\langle\begin{matrix}C(CH_3).CH_2\\C(N.OH).CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$. Prismen (aus Ligroin. Sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 72—74°; Siedep.: 140—141° bei 19 mm (HANTZSCH, *B.* 18, 2582; KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* 281, 113). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Sehr flüchtig. — $C_8H_{13}NO.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 169—170°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. ***Granatal*** s. d.

B. Ketone $C_nH_{2n-6}O$.

l. Pyron, Pyrokoman $C_5H_4O_2 = \begin{matrix}CH.O.CH\\ \ddot{C}H.CO.\ddot{C}H\end{matrix}$.

B. Beim Erhitzen von Chelidonsäure (WILDE, *A.* 127, 165; HAITINGER, LIEBEN, *M.* 5, 363). $C_7H_4O_6 = C_5H_4O_2 + 2CO_2$. Beim Kochen von Pyrontetracarbonsäureester mit Schwefelsäure (von 25%) (PERTATONER, STRAZZERI, *G.* 21, 309). $C_9O_{10}(C_2H_5)_4 + 4H_2O = C_5H_4O_2 + 4C_2H_5.OH + 4CO_2$. Beim Erhitzen von Komansäure (OST, *J.* 1884, 1174). $C_6H_4O_4 = C_5H_4O_2 + CO_2$. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 32,5° (L., H.). Siedep.: 210—215° (O.). Aeufserst leicht löslich in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt, mit Jod und Kalilauge, CHJ_3. Beim Abdampfen mit NH_3 entsteht *γ*-Oxypyridin.

2. Keton C_6H_6O.

Tetrachlorcyclohexadiënon, Tetrachlorketodihydrobenzol $C_6H_2Cl_4O = CCl\left\langle\begin{matrix}CH:CCl\\CH.CCl_2\end{matrix}\right\rangle CO$ oder $CCl_2\left\langle\begin{matrix}CH:CCl\\CH:CCl\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in 2,4,6-Trichlorphenol (BENEDIKT, *M.* 4, 233). — *B.* Man versetzt eine Lösung von 20 g Trichlorphenol in 60 g Eisessig allmählich mit 150—200 g einer Chlorkalklösung (mit etwa 5% HClO), schüttelt gut durch und hebt die Oelschicht ab. Der wässerigen Lösung kann durch Aether, noch öliges Tetrachlorcyclohexadiënon entzogen werden. Das Oel löst man in Eisessig und verdunstet die Lösung in der Kälte (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 545). — Monokline, glasglänzende Säulen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 122°. Die Krystalle färben sich, auf Zusatz von konc. Kalilauge, blau. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren entsteht Trichlorphenol. Kalte Salpetersäure ist ohne Wirkung. Entwickelt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, HCl und zerfällt in Trichlorphenol und Chloranil. $3C_6H_2Cl_4O + H_2O = 2HCl + 2C_6H_3Cl_3O + C_6Cl_4O_2$.

Hexachlorcyclohexadiënon, Hexachlorketodihydrobenzol C_6Cl_6O = $CCl_2\left\langle\begin{matrix}CCl:CCl\\CCl:CCl\end{matrix}\right\rangle CO$ = $CCl\left\langle\begin{matrix}CCl:CCl\\CCl.CCl_2\end{matrix}\right\rangle CO$ (?). *B.* Beim Einleiten von Chlor in, mit Eisessig angerührtes, Pentachloranilin (LANGER, *A.* 215, 122). Beim Chloriren von Anisol, bei 110°, in Gegenwart von $SbCl_5$ (HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] 20, 559). Beim Erhitzen von α-Heptachlorcyclohexenon C_6HCl_7O auf 200—210° oder von β-Heptachlorcyclohexenon mit überschüssigem Kaliumacetat und Eisessig; aus 3,5-Dichloranilin oder 3,4,5-Trichloranilin, gelöst in Eisessig, und Chlor (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 546). — *D.* Man sättigt 500 g reines Phenol mit trocknem Chlor, zuletzt bei 90—100°, fügt dann 25 g $SbCl_5$ hinzu und leitet weiter Chlor ein, zugleich langsam bis auf 125—130° erwärmend, bis das Totalgewicht der Masse 1106 g beträgt. Man lässt dann 3—4 Tage stehen, wäscht das zerkleinerte Produkt mit verd. HCl und krystallisirt es aus wenig Ligroïn um (BARRAL, *Bl.* [3] 11, 559). — Grofse, weingelbe, tetragonale (MOREL, *A. ch.* [6] 20, 561) Säulen oder Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 106°. Unlöslich in Wasser und Kalilauge. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. Zerfällt oberhalb 200° in Perchlorphenylenoxyd $(C_6Cl_4O)_2$, Chlor und wenig Perchlorbenzol. Wird, in $CHCl_3$ gelöst, von Chlor nicht verändert. Beim Erhitzen mit Essigsäure (von 90%) oder beim Behandeln mit Reduktionsmitteln oder mit alkoholischem Kali entsteht Pentachlorphenol. Mit Natriummethylat (und Holzgeist) entsteht der Aether $(CH_3O)_4.C_6Cl_3.OH$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° oder schneller mit HCl entstehen Pentachlorphenol und Chloranil (BARRAL, *Bl.* [3] 11, 706). Auch beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° entsteht Chloranil. CrO_3 (und Essigsäure) erzeugt Pentachlorphenol (BARRAL, *Bl.* [3] 11, 706). Beim Erhitzen mit (1/8) Mol. $AlCl_3$, im Rohr, auf 160° entstehen Pentachlorphenol und Chloranil; mit 1/2 Mol. $AlCl_3$ resultirt Perchlorbenzol. Kocht man mit $AlCl_3$ und CS_2, so entsteht nur wenig $C_6Cl_5.OH$, dafür aber ClS, $COCl_2$ und Pentachlorphenolcarbonat (BARRAL, *Bl.* [3] 13, 345). Beim Erwärmen von C_6Cl_6O mit Säurechloriden (+ $AlCl_3$ und CS_2) resultiren Ester des Pentachlorphenols. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Oktochlorcyclohexandiën C_6Cl_8.

Isomeres Hexachlorhexadiënon s. Bd. II, S. 672.

Oktochlorcyclohexadiën (1,4) C_6Cl_8 = $CCl\left\langle\begin{matrix}CCl.CCl_2\\CCl_2.CCl\end{matrix}\right\rangle CCl$. *B.* Bei 48 stündigem Erhitzen auf 130° von 300 g Hexachlorcyklohexadiënon (Schmelzp.: 106°) mit 215° PCl_5 (BARRAL, *Bl.* [3] 13, 418). Beim Erhitzen von 30 g Chloranil mit 52 g PCl_5 und 3 g PCl_3 auf 135° (BARRAL). Man trägt das zerkleinerte Produkt in kaltes Wasser, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit warmem Wasser, dann mit Natronlauge (von 10%) und löst ihn in kaltem Benzol. Die beim Verdunsten der Benzollösung an der Luft erhaltenen Krystalle von C_6Cl_8 und C_6Cl_6 werden mechanisch ausgelesen. — Trikline Prismen. Schmelzp.: 159—160°. Spec. Gew. = 2,0618 bei 18°. Ziemlich löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem, absol. Alkohol und Ligroïn. Zerfällt oberhalb 200° in Chlor und Perchlorbenzol. Beim Erwärmen mit rauch. HNO_3 entsteht Chloranil. Mit rauch. Schwefelsäure entstehen Chloranil und C_6Cl_6. Wird von Sn und HCl nicht angegriffen.

2,5,6-Trichlorcyclo-1,5-Hexadiënon(4)-1,3,3-triol, Trichlortrioxyketodihydrobenzol $C_6H_3Cl_3O_4$ = $C(OH)\left\langle\begin{matrix}CCl\;\;\;\;CCl\\CCl.C(OH)_2\end{matrix}\right\rangle CO$. **3,3-Dimethyläther** $C_8H_7Cl_3O_4$ = $(CH_3O)_2C_6Cl_3O(OH)$. *B.* Beim Erwärmen des 1,3,3-Trimethyläthers (s. u.) oder von 2,5,6-Trichlorcyclo-1,5-Hexadiënpentol(1,3,3,4,4)-1,3,3,4-Tetramethyläther mit verdünnter Natronlauge (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 558). — Schmelzp.: 159—160°. Krystallisirt (aus Benzol) in benzolhaltigen Nadeln. Sehr schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Wasser oder verd. Säuren entsteht Trichloroxychinon(1,4). — $Ba(C_8H_6Cl_3O_4)_2 + 2H_2O$. Goldgelbe, glänzende Täfelchen.

1,3,3-Trimethyläther $C_9H_9Cl_3O_4$ = $(CH_3O)_3.C_6Cl_3O$. *B.* Beim Erhitzen von 2,5,6-Trichlorcyclo-1,5-Hexadiënpentol(1,3,3,4,4)-1,3,3,4-Tetramethyläther mit Holzgeist, oder besser für sich auf 130° (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 553). — Dicke, gelbe Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 78°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Beim Behandeln mit Holzgeist und einigen Tropfen Natron entsteht Trichlorcyclohexadiënpentoltetramethyläther. Reduktionsmittel erzeugen 3,5,6-Trichlor-1,2,4-Trioxylbenzol-1,2-Dimethyläther.

Acetat des 3,3-Dimethyläthers $C_{10}H_9Cl_3O_5$ = $(CH_3O)_2.C_6Cl_3O(O.C_2H_3O)$. Dicke Prismen oder Tafeln aus Ligroïn). Schmelzp.: 91° (ZINCKE, SCHAUM).

3. Ketone $C_{10}H_{14}O$.

1. *Carvon* $CH_3.C\left\langle\begin{matrix}CH.CH_2\\CO.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.C(CH_3):CH_2$ ist in Bd. II, S. 768 als Carvol beschrieben

Oxim $C_{10}H_{15}NO = C_{10}H_{14}:N.OH$. a. Inaktives Carvoxim, Nitrosodipentin. *B.* Aus Carvon und Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 1578; GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 1729). Beim Erwärmen von Dipentinnitrosochlorid mit alkoholischem Kali (WALLACH, *A.* 245, 268). Beim Vermischen der Lösungen von gleichen Theilen Rechts- und Links-Carvoxim (WALLACH, *A.* 246, 271). — *D.* Man gießt die heiße Auflösung von 25 g $NH_3O.HCl$ in 28 ccm Wasser in die Lösung von 25 g Carvon in 100 ccm Alkohol, fügt dann die warme Lösung von 25 g KOH in 20—25 ccm Wasser hinzu und gießt, nach dem Erkalten, sofort in kaltes Wasser (WALLACH, *A.* 275, 118; 277, 134). — Monokline (LIEBISCH, *A.* 281, 133) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 92—93°. Löslich in konc. HCl. Inaktiv. Löst sich in kalter, konc. Natronlauge nur beim Erwärmen und krystallisirt, beim Erkalten, wieder aus. In Lösungsmitteln schwerer löslich als + oder —Carvoxim. Beim Erhitzen mit Kali auf 235° entsteht Carvakrylamin $C_{10}H_{15}N$. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam (oder Zinkstaub) und verd. Essigsäure entstehen zwei isomere Carvylamine $C_{10}H_{17}N$ und, beim Behandeln mit Natrium und Alkohol, Hydrocarvylamin $C_{10}H_{19}N$. Vitriolöl erzeugt 6-Aminothymol.

Methyläther $C_{11}H_{17}NO = C_{10}H_{14}NO.CH_3$. *B.* Aus Isonitrosoterpen, Natriumäthylat und CH_3J (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 1730). — Flüssig. Zersetzt sich beim Destilliren.

Acetat $C_{12}H_{17}NO_2 = C_2H_3O.C_{10}H_{14}NO$. *B.* Aus Isonitrosoterpen und Acetylchlorid (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 17, 2073). — Gelbliches Oel. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Benzoat $C_{17}H_{19}NO_2 = C_7H_5O.C_{10}H_{14}NO$. Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 95° (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 1730). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Ligroïn. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei p = 5,716, t = 21° α_D = —26,97° (WALLACH, *A.* 252, 149).

Das Hydrochlorid $C_{17}H_{19}NO_2.HCl$ entsteht beim Versetzen einer ätherischen Lösung von salzsaurem Carvoxim mit Benzoylchlorid (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 2222). — Lange, glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.; 114—115°.

Das Derivat aus +Carvoxim ist linksdrehend; $[\alpha]_D$ = —10,58°; für das Derivat aus —Carvoxim ist $[\alpha]_D$ = +9,92° (WALLACH, *A.* 270, 179).

Verbindung $C_{10}H_{18}N_2O_2 = C_{10}H_{14}N.OH + NH_2.OH$ (?). *B.* Entsteht, neben Carvoxim, aus 50 g Carvon, gelöst in 250 ccm Alkohol und versetzt mit 50 g $NH_3O.HCl$, gelöst in 50 ccm Wasser, und 50 g KOH, gelöst in 40 ccm Wasser (WALLACH, SCHRADER, *A.* 279, 367). — Schmelzp.: 174—175°.

b. Linkscarvoxim, Isonitrosoterpen, Nitrosohesperiden. *B.* Entsteht, beim Behandeln von Isonitrosylchloridterpen mit alkoholischem Kali (TILDEN, SHENSTONE, *J.* 1877, 428) und schon bei kurzem Kochen mit Alkohol (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 2220). Aus —Limonennitrosylchlorid und alkoholischem Kali (WALLACH, *A.* 246, 227). — Flache Prismen (aus Alkohol). Krystallisirt ebenfalls monoklin, wie Nitrosoterpen, aber in anderen Formen (MASKELYNE, *J.* 1879, 396). Schmelzp.: 72°. Löslich in Alkalien und Säuren. Sublimirbar. Polymerisirt sich beim Erhitzen. Linksdrehend; $[\alpha]_D$ = —39,34° (WALLACH, *A.* 246, 227). In Alkohol löslicher als Nitrosoterpen. Fügt man zur Chloroformlösung von Isonitrosoterpen Brom, so scheidet sich eine halbkrystallinische Masse $C_{10}H_{15}(NO)Br_2$ aus. Liefert mit Acetylchlorid ein Acetylderivat. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Isonitrosoterpen fällt ein Hydrochlorid aus; verwendet man eine Lösung in Holzgeist, so resultirt Isonitrosylchloridterpen, und bei längerem Stehen erfolgt Spaltung in Carvol und NH_3O. — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. Krystallmasse, erhalten beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Isonitrosoterpen (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 1730). Entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Carvolhydrochlorid mit $NH_3O.HCl$ und Natron (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 488). Entsteht auch beim Schmelzen von Isonitrosylchloridterpen. Wird durch Wasser in seine Komponenten zerlegt. Löst sich in kalter Natronlauge und wird daraus durch CO_2 gefällt (G., Z., *B.* 18, 2221).

c. Rechtscarvoxim. *B.* Beim Behandeln von linksdrehendem Limonennitrosylchlorid mit alkoholischem Kali (WALLACH, *A.* 246, 227). — Gleicht dem Linkscarvoxim. Schmelzp.: 72°. $[\alpha]_D$ = +39,71° (WALLACH, *A.* 246, 227). Verbindet sich mit Linkscarvoxim zu inaktivem Carvoxim.

Carbanilidocarvoxim $C_{17}H_{20}N_2O_2 = C_{10}H_{14}NO.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Rechtscarvoxim und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3104). — Glänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 133°. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D$ = 89,94°.

Carbotoluido-r-Carvoxim $C_{18}H_{22}N_2O_2 = C_{10}H_{14}NO.CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

o-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D$ = +81,65° (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* 14, 399).

m-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D$ = +88,77° (G., F.).

p-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D$ = +91,64° (G., F.).

r-Carvoximbenzoat $C_{17}H_{19}NO_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{14}N$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 97° (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* 14, 402). Spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 26,47°$ (WALLACH, *A.* 252, 149).

r-Carvoximbrombenzoat $C_{17}H_{18}BrNO_2 = C_7H_4BrO_2.C_{10}H_{14}N$.

o-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +90,34°$ (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* 14, 404).

m-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +63,48°$ (G., F.).

p-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +51,85°$ (G., F.).

r-Carvoximnitrobenzoat $C_{17}H_{18}N_2O_4 = C_7H_4(NO_2)O_2.C_{10}H_{14}N$.

o-Derivat. Inaktiv.

m-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +64,94°$ (G., F.).

p-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +54,42°$ (G., F.).

Toluylcarvoxim $C_{18}H_{21}NO_2 = C_{10}H_{14}N.CO_2.C_6H_4.CH_3$.

o-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +76,64°$ (G., F.).

m-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +76,01°$ (G., F.).

p-Derivat. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = +66,34°$ (G., F.).

Phenacetylcarvoxim $C_{18}H_{21}NO_2 = C_{10}H_{14}N.CO_2.CH_2.C_6H_5$. Mol. Drehungsvermögen $[M]_D = 114,98°$ (G., F.).

d. Isocarvoxim. *B.* Entsteht, neben wenig Carvoxim, bei mehrstündigem Stehen von 4 g Hydrobromcarvol (in alkoholischer Lösung) mit 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 1,8 g Natron (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 2073). Entsteht auch beim Behandeln von Hydrobromcarvoxim mit alkoholischem Kali. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 142—143°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol; löslich in Alkalien und in verdünnten Säuren. Verbindet sich nicht mit HCl oder HBr. Zerfällt, beim Destilliren mit verd. H_2SO_4, in NH_3O, Carvakrol und Carvolin (s. u.). — $Na.C_{10}H_{14}NO$.

Carbanilidoisocarvoxim $C_{17}H_{20}N_2O_2 = C_{10}H_{14}NO.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Isocarvoxim und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3104). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 150°.

Benzoylderivat $C_{17}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{14}:N.OC_7H_5O$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Isocarvoxim mit Benzoylchlorid (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 2074). — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Carvolin $C_{10}H_{15}NO$. *B.* Entsteht, neben Carvakrol, beim Destilliren von Isocarvoxim mit verdünnter H_2SO_4 (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 2075). Man fällt den sauren Rückstand mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Dünne, große, glasglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 94°. Riecht nach Indol. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem. Verbindet sich mit Säuren.

2. ***Isocarvon.*** *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Pinylalkohol $C_{10}H_{16}O$ in 40 ccm Eisessig mit 10 g CrO_3, gelöst in 5 ccm Wasser (WALLACH, *A.* 277, 150; 279, 387). — Oel. Siedep.: 222—224°; spec. Gew. = 0,989 bei 19°. $n_D = 1,5067$. Verbindet sich mit H_2S.

Oxim $C_{10}H_{15}NO = C_{10}H_{14}:N.OH$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 98° (WALLACH, *A.* 277, 150). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. ***Eucarvol*** $C_{10}H_{14}O$ s. Bd. II, S. 769.

4. Keton $C_{11}H_{16}O$.

Oxymethylencampher $C_{11}H_{16}O_2 = \begin{array}{l} CH_2 \quad CH \qquad C{:}CH.OH \\ CH_3.\dot{C}.CH_3 \quad | \\ CH_2-\dot{C}(CH_3).CO \end{array}$. *B.* In 50 ccm absol. Aether bringt man 31 g Natriumdraht, dann 200 g Campher, gelöst in 750 ccm absol. Aether und tröpfelt, unter Abkühlen, 175 g Isoamylformiat hinzu (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* 282, 331). Man lässt 12 Stunden stehen, gießt dann 1 l Eiswasser hinzu, schüttelt gut und hebt die wässerige Schicht ab. Dieselbe wird nochmals mit Aether ausgeschüttelt, hierauf, durch Einleiten von Luft, vom gelösten Aether befreit und bei 0° mit Essigsäure (von 30%) ausgefällt. Der abgesogene Niederschlag wird im Dampfstrome überdestillirt. — Blättchen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 80—81°; Siedep.: 251° (i. D.); 138° bei 28 mm. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, weniger in Ligroïn. Reagirt sauer; leicht löslich in Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ intensiv rothviolett gefärbt. Natronlauge bewirkt erst bei 150° theilweise Spaltung in Ameisensäure und Campher.

Mit Brom (+ Natronlauge) entsteht Bromcampher. Mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht Campherchinon; alkalische Chamäleonlösung oxydirt zu Camphersäure. Mit Diazobenzolchlorid (+ Natronlauge) wird Campherchinonphenylhydrazon gebildet. Hydroxylamin erzeugt ein Oxim $C_{11}H_{17}NO_2$, das durch mehr NH_3O (+ Natron) in Cyancampher übergeht. Verbindet sich mit NH_3 zu dem Amid $C_{11}H_{15}O.NH_2$; ebenso mit Anilin zu $C_{11}H_{15}O.NH.C_6H_5$. Phenylhydrazin erzeugt die Verbindung $C_{11}H_{15}.N_2.C_6H_5$. Mit PCl_3 entsteht das Chlorid $C_{11}H_{15}OCl$. Nimmt direkt 1 Mol. CNH auf. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. — $Fe(C_{11}H_{15}O_2)_3$. Schwarzvioletter Niederschlag, erhalten aus Oxymethylencampher, gelöst in Holzgeist, und $FeCl_3$ (+ Kaliumacetat). Fast schwarze, glänzende Blättchen (aus verd. Holzgeist). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Holzgeist, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Essigsäure nicht zerlegt; alkoholische Kalilauge scheidet aber sofort Eisenoxydhydrat ab. — $Cu(C_{11}H_{15}O_2)_2Cu + 2C_{11}H_{16}O_2$. *D.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Oxymethylencampher mit Kupferacetat. — Zeisiggrüne Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 126°.

Methyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_{11}H_{15}O_2.CH_3$. *B.* Aus Oxymethylencampher, Natriumäthylat und CH_3J (B., Cl., S., *A.* 281, 367). Entsteht auch aus Oxymethylencampher $CH_3.OH$ und HCl. — Prismen. Schmelzp.: 46°; Siedep.: 262°. Brechungsvermögen: Brühl, *J. pr.* [2] 50, 142. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali leicht verseift. Nimmt direkt 2 At. Brom auf.

Dibromid $C_{12}H_{18}Br_2O_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CBr.CHBr.OCH_3\\ \dot{C}O\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Oxymethylencamphermethyläther, gelöst in CCl_4, und Brom (Aschan, Brühl, *B.* 27, 2403). — Schmilzt gegen 78°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt, beim Stehen im Vakuum, in Formylbromcampher und CH_3Br.

Aethyläther $C_{13}H_{20}O_2 = C_{11}H_{15}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 269—270°; spec. Gew. = 1,007 bei 15° (B., Cl., S.). Brechungsvermögen: Brühl, *J. pr.* [2] 50, 142.

Phenyläther $C_{17}H_{20}O_2 = C_{11}H_{15}O_2.C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid $C_{11}H_{15}OCl$ (s. u.) und trocknem Kaliumphenylat (B., Cl., S.). — Flüssig. Siedep.: 214—215° bei 13 mm.

Benzyläther $C_{18}H_{22}O_2 = C_{11}H_{15}O_2.CH_2.C_6H_5$. Krystallinisch. Schmelzp.: 45—46°; Siedep.: 222—224° bei 16 mm (B., Cl., S.).

Phosphit $C_{11}H_{17}PO_4 = C_{10}H_{14}O:CH.OP(OH)_2$. *B.* Entsteht, neben dem Chlorid $C_{11}H_{15}OCl$, beim Eintröpfeln von 1 Thl. PCl_3 auf 2 Thle. Oxymethylencampher und Eintragen des Produktes in Wasser (B., Cl., S., *A.* 281, 363). Durch Sodalösung wird das Phosphit vom Chlorid getrennt; man fällt die Sodalösung durch verd. H_2SO_4. — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 113—115°. Löslich in heifsem Wasser, leicht in $CHCl_3$, fast gar nicht in Ligroïn.

Acetat $C_{13}H_{18}O_3 = C_{11}H_{15}O_2.C_2H_3O$. *B.* Aus Oxymethylencampher und Essigsäureanhydrid bei 150° (B., Cl., S., *A.* 281, 371). — Schmelzp.: 63—64°; Siedep. 290—293° (i. D.).

Benzoat $C_{18}H_{20}O_3 = C_{11}H_{15}O_2.C_7H_5O$. a. *α*-Derivat. *B.* Aus Oxymethylencampher, Natronlauge (von 10%) und Benzoylchlorid (B., Cl., S.). — Trimetrische (Neufville, *A.* 281, 375) Täfelchen und Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Wird, durch Kochen mit Natriumäthylat, in Natriumoxymethylencampher und Aethylbenzoat zerlegt.

b. *β*-Derivat. *B.* In ein auf —15° bis —20° abgekühltes Gemisch von (1 Thl.) Oxymethylencampher und 5 Thl. absol. Aether trägt man allmählich gepulvertes Natriumäthylat ein, nach 1 Stunde, allmählich (etwas weniger als 1 Mol.) Benzoylchlorid und lässt 2 Stunden bei —15° stehen (B., Cl., S.). — Monokline (Arzruni, *A.* 281, 376) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91—92°. In Alkohol, Ligroïn, Benzol etwas löslicher als das *α*-Derivat. Geht, bei der Destillation oder durch Kochen mit Alkohol und etwas HCl, in das *α*-Derivat über. Wird, durch Kochen mit Natriumäthylat, in Natriumoxymethylencampher und Aethylenbenzoat zerlegt.

Chlorid $C_{11}H_{15}O.Cl$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Thl. PCl_3 auf 2 Thle. Oxymethylencampher (B., Cl., S., *A.* 281, 361). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 11—12°; Siedep.: 241—242°; spec. Gew. = 1,09 bei 15°. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Mit 1½ Mol. NH_3 entsteht Iminomethylencampher, mit 2 Mol. NH_3 das Amid $C_{11}H_{15}O.NH_2$.

Bromid $C_{11}H_{15}O.Br$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 31—32°; Siedep.: 260—261°; 158° bei 40 mm (B., Cl., S.).

Cyanid $C_{10}H_{14}O:CH.CN$. Siehe die Säure $C_{12}H_{16}O_3$ (Bd. II, S. 1594).

Hydrocyanid $C_{12}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{14}O:CH(OH).CNH$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von (1 Mol.) KCN in die auf 0° abgekühlte Lösung von 1 Thl. Oxymethylencampher in

2 Thln. Eisessig (B., CL., S., *A.* 281, 387). Man lässt 12 Stunden bei 0° stehen, verdünnt dann mit Wasser, neutralisirt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 122—123°. Zerfällt, bei der Destillation oder beim Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge, in HCN und Oxymethylencampher. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Cyanid $C_{10}H_{14}O:CH.CN$.

Anhydrid $C_{22}H_{30}O_3 = (C_{10}H_{14}O:CH)_2O$. *B.* Aus trocknem Kaliumoxymethylencampher und dem Chlorid $C_{11}H_{15}OCl$ (B., CL., S., *A.* 281, 364). — Starkglänzende, monokline (ARZRUNI, *A.* 281, 365) Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 188—189°. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali rasch in Oxymethylencampher übergeführt.

Amid, Aminomethylencampher $C_{11}H_{17}NO = C_{11}H_{14}O:CH.NH_2$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von Oxymethylencampher mit konc. wässerigem NH_3 auf 100° (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* 281, 355). Aus dem Chlorid $C_{11}H_{15}O.Cl$ und überschüssigem alkoholischem NH_3 bei 100°. — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Wird, durch Uebergiefsen mit verd. HCl oder durch Erhitzen für sich, in NH_3 und Iminomethylencampher zerlegt.

Iminomethylencampher $C_{22}H_{31}NO_2 = (C_{10}H_{14}O:CH)_2NH$. *B.* Beim Schmelzen von Aminomethylencampher oder beim Auflösen desselben in konc. HCl (B., CL., S., *A.* 281, 357). — Krystallpulver. Schmelzp.: 220—221°. Fast unlöslich in Wasser.

Anilid $C_{17}H_{21}NO = C_{10}H_{14}O:CH.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen einer konc. Lösung von Oxymethylencampher in Holzgeist mit (1 Mol.) Anilin, gelöst in Essigsäure (von 30%) (B., CL., S., *A.* 281, 357). — Glänzende, kurze Prismen (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 167—170°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer löslich in Ligroïn.

Methylanilid $C_{18}H_{23}NO = C_{10}H_{14}O:CH.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Oxymethylencampher, gelöst in Holzgeist, und Methylanilin, gelöst in Essigsäure (von 30%) (B., CL., S.). — Trimetrische (SCHMELCHER, *A.* 281, 360) Prismen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 124°.

p-Toluid $C_{18}H_{23}NO = C_{10}H_{14}O:CH.NH.C_6H_4.CH_3$. Lange, dünne Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 188—189° (B., CL., S.).

Oxim $C_{11}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{15}O:CH.N.OH$. *B.* Beim Eingiefsen von $NH_3O.HCl$ in eine kalte Lösung von Natriumoxymethylencampher (B., CL., S., *A*) 281, 348). — Zähflüssig; erstarrt langsam krystallinisch. Geht, durch Acetylchlorid oder Alkalien, in Cyancampher über.

Phenylpyrazolderivat $C_{17}H_{20}N_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C.CH:N \\ \ddot{} \quad / \\ C.N.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von 1 Thl. Oxymethylencampher in 3 Thln. Eisessig mit 1 Mol. Phenylhydrazin (B., CL., S., *A.* 281, 352). — Monokline (ARZRUNI, *A.*, 281, 353) Tafeln und Säulen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 124—125°.

Bromoxymethylencampher, Formylbromcampher $C_{11}H_{15}BrO_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CBr.CHO \\ | \\ CO\end{matrix}\right.$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von (4,4 g) Brom, gelöst in CCl_4, in eine abgekühlte Lösung von (5 g) Oxymethylencampher in CCl_4 (ASCHAN, BRÜHL, *B.* 27, 2402). — Glasglänzende Blätter. Schmelzp.: 44°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt, mit Kalilauge, in Bromcampher und Ameisensäure.

5. Ketone $C_{13}H_{20}O$.

1. ***Iron, 3,3,5-Trimethylcyclohexen(1¹)4¹-Butenylon***

$$\begin{matrix}CH.C(CH_3)_2.CH.CH:CH.CO.CH_3 \\ \dot{C}H.CH_2 \text{——} \dot{C}H.CH_3\end{matrix}$$

. *V.* Ist der in der Veilchenwurzel riechende Bestandtheil (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 26, 2679). — *D.* Man extrahirt Veilchenwurzel mit Aether und destillirt die neutralen Bestandtheile des ätherischen Extrakts, fraktionnirt im Dampfstrom. Die zuerst übergehenden Antheile löst man in Alkohol, versetzt die Lösung mit einem geringen Ueberschuss von alkoholischem Kali und giefst in Wasser. Die wässerige Lösung extrahirt man sofort mit Aether und destillirt das in den Aether übergegangene Oel fraktionnirt im Dampfstrom. Die zuerst übergehenden Antheile lässt man einige Tage mit Phenylhydrazin stehen und destillirt im Dampfstrom. Das zurückbleibende Phenylhydrazon zersetzt man durch verd. H_2SO_4 (T., KR.). — Oel. Siedep.: 144° bei 16 mm. Spec. Gew. = 0,939 bei 20 mm. Brechungsquotient $n_D = 1,50113$. Rechtsdrehend. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. NaClO spaltet $CHCl_3$ ab. Wird von HJ + Phosphor zu Iren $C_{13}H_{18}$ reducirt.

Ironsemicarbazon $C_{14}H_{23}N_3O = C_{13}H_{20}:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Analog dem Iononsemicarbazon (Tiemann, Krüger, *B.* 28, 1755). — Erstarrt nicht in der Kälte. Viel leichter löslich in ligroïnhaltigem Benzol, als das Iononsemicarbazon.

Oxim $C_{13}H_{21}NO = C_{11}H_{17}.C(:N.OH).CH_3$. Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 121,5° (Tiemann, Krüger).

2. ***Pseudoionon, 2,6-Dimethyl-4,6,8-Undekatriënon(10)*** $CH_3.CO.CH:CH.CH:C(CH_3).CH:CH.CH_2.CH(CH_3).CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Schütteln von 1 Thl. Citral mit 1 Thl. Aceton und einer gesättigten Barytlösung (Tiemann, Krüger, *B.* 26, 2692). — Oel. Siedep.: 143—145° bei 12 mm. Spec. Gew. = 0,9044. Brechungsquotient = 1,5275. Geht, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in Ionon $C_{13}H_{20}O$ über.

3. ***3,5,5-Trimethylcyclohexen(1)-4¹-Butenylon, Ionon*** $CH\Big\langle\begin{matrix}CH_2.C(CH_3)_2\\CH.CH(CH_3)\end{matrix}\Big\rangle CH.CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 20 Thln. Pseudoionon mit 100 Thln. Wasser, 2,5 Thln. H_2SO_4 und 100 Thln. Glycerin (Tiemann, Krüger, *B.* 26, 2693). — Oel. Siedep.: 126—128° bei 12 mm; spec. Gew. = 0,9351 bei 20°. Brechungsquotient n_D = 1,507. Riecht nach Veilchen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Erhitzen mit HJ und Phosphor entsteht Ionen $C_{13}H_{18}$.

Iononsemicarbazon $C_{14}H_{23}N_3O = C_{13}H_{20}:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Man trägt schwefelsaures Semicarbazid in, mit (1 Mol.) Natriumacetat versetzten, Eisessig ein, versetzt, nach 24 Stunden, mit Ionon, und lässt 3 Tage lang stehen (Tiemann, Krüger, *B.* 28, 1754). Man verdünnt mit viel Wasser und extrahirt mit Aether. — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 109—110°. Fast unlöslich in Ligroïn.

C. Ketone $C_nH_{2n-8}O = C_nH_{2n-7}.CO.C_nH_{2n+1}$.

Die Ketone $C_nH_{2-8}O$ enthalten ein Alkoholradikal der Fettreihe und ein solches der aromatischen Reihe. Die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ entstehen, wie jene der Fettreihe, durch Glühen der gemischten Kalksalze:

$$(C_6H_5.CO_2)_2Ca + (CH_3.CO_2)_2Ca = 2C_6H_5.CO.CH_3 + 2CaCO_3$$

oder aus einem Säurechlorid und einem Zinkradikal:

$$2C_6H_5.COCl + Zn(CH_3)_2 = 2C_6H_5.CO.CH_3 + ZnCl_2,$$

viel leichter aber durch Behandeln eines Gemenges von einem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} und Säurechlorid $C_nH_{2n-1}O.Cl$ mit Chloraluminium (Friedel, Crafts, *A. ch.* [6] 1, 507).

$$C_6H_6 + CH_3.CO.Cl = CH_3.CO.C_6H_5 + HCl.$$

Wendet man Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe an, so geht das CO in p-Stellung zum Halogen.

Die Einwirkungsprodukte von $CrO_2.Cl_2$ auf Homologe des Benzols mit längerer Seitenkette werden durch Wasser, unter Bildung von Ketonen, zerlegt (Miller, Rohde, *B.* 23, 1079). $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3 + 2CrO_2.Cl_2 = C_6H_5.CH_2.C(O.CrCl_2.OH)_2.CH_3$ und $3C_6H_5.CH_2.C(O.CrCl_2.OH)_2.CH_3 + 3H_2O = 3C_6H_5.CH_2.CO.CH_3 + 2Cr_2O_3 + 2CrO_3 + 12HCl$.

Die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ entstehen beim Behandeln von 1¹-Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit salpetriger Säure.

Sie entstehen ferner beim Kochen der ungesättigten Ketonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3$ mit Barytwasser $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.CO_2H + H_2O = C_6H_5.CO.CH_2.CH_3 + CHO.CO_2H$.

Die Ketone der aromatischen Reihe verhalten sich, im Allgemeinen, ganz wie jene der Fettreihe. Von Natriumamalgam werden die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ in sekundäre Alkohole $C_nH_{2n-6}O$ und in Pinakone $C_nH_{2n-14}O_2$ übergeführt. Die Oxydation (durch Chromsäurelösung) erfolgt in solcher Weise, dass die mit dem Kohlenoxyd direkt verbundene Phenylgruppe nicht abgetrennt wird.

$$C_6H_5.CO.CH_3 + O_4 = C_6H_5.CO_2H + CO_2 + H_2O$$
$$C_6H_5.CO.CH_2.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CO_2H + CH_3.CO_2H.$$

Ist aber zwischen CO und der C_6H_5-Gruppe eine Kohlenstoffgruppe vorhanden, so geht das Kohlenoxyd zum Fettsäureradikal:

$$C_6H_5.CH_2.CO.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CO_2H + CH_3.CO_2H.$$

Durch eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz werden die Homologen des Acetophenons in α-Ketonsäuren umgewandelt. $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + O_3 = CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H + H_2O$.

Die Ketone der aromatischen Reihe nehmen, in Gegenwart von absol. Aether, ein Atom Natrium auf, ohne dafs dabei Wasserstoff entweicht (BECKMANN, PAUL, *A.* 266, 28). Die gebildeten Salze oxydieren sich sofort an der Luft. Wasser zerlegt dieselben, wobei das Keton regenerirt wird, und Reduktionsprodukte entstehen (Pinakone, sekund. Alkohole). Die Natriumsalze absorbiren direkt CO_2; Wasser zerlegt diese Additionsprodukte unter Bildung von alkylirten Glykolsäuren. $(C_6H_5.CO.C_6H_5.Na)_2 + 2CO_2 = (C_6H_5.CO.C_6H_5.Na.CO_2)_2$ und $(C_6H_5.CO.C_6H_5.Na.CO_2)_2 + H_2O = (C_6H_5)_2.C(OH).CO_2Na + C_6H_5.CO.C_6H_5 + NaHCO_3$.

Mit Pyroschwefelsäure verbinden sich die Ketone, in der Kälte, zu Sulfonsäuren. Diese entstehen auch bei längerem Digeriren der Ketone mit überschüssigem Vitriolöl auf dem Wasserbade. Erhitzt man stärker mit Vitriolöl, so erfolgt Spaltung in Fettsäure und aromatische Alkylsulfonsäure. $CH_3.CO.CH_2.C_6H_5 + H_2SO_4 = CH_3.CO_2H + C_6H_5.CH_2.SO_3H$.

Die Hydroxylaminderivate der Ketone $C_nH_{2n-8}O$ [und $C_nH_{2n-16}O$] gehen, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Acetylchlorid, PCl_5 u. s. w. in Amidderivate von Säuren über. $CH_3.C(N.OH).C_6H_5 = CH_3.CO.NH.C_6H_5$. Ketone von der Form $CH_3:CO:CH_3 = 1:2:3$ liefern mit NH_3O keine Oxime (BAUM, *B.* 28, 3211).

Nomenklatur der Ketoxime: HANTZSCH, *B.* 24, 348.

Die Ketone $C_nH_{2n-8}O$, $C_nH_{2n-10}O$, $C_nH_{2n-16}O$ verhalten sich gegen Phenylhydrazin wie die Ketone $C_nH_{2n}O$, nur sind die gebildeten Produkte $C_nH_{2n-8}N_2H.C_6H_5$ u. s. w. krystallinisch und eignen sich, wegen ihrer geringen Löslichkeit im Wasser, zum Nachweis der Ketone.

Aus den aromatischen Ketonen lässt sich ein Alkyl als Aminoderivat abspalten (BECKMANN, *B.* 19, 992). Aus Diphenylketon $(C_6H_5)_2.CO$ und Hydroxylamin entsteht Diphenylacetoxim $(C_6H_5)_2.C:N.OH$, welches mit PCl_3 Benzanilidchlorid liefert. $(C_6H_5)_2.C:N.OH + PCl_5 = (C_6H_5)_2.C:NCl + POCl_3 + HCl = C_6H_5.CCl:N.C_6H_5 + POCl_3 + HCl$. Das entstandene Imidchlorid wird durch wasserhaltigen Alkohol in HCl und Benzanilid zerlegt, welches dann leicht weiter gespalten werden kann in Anilin und Benzoësäure. $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5 + H_2O = C_6H_5.CO.NH.C_6H_5 + HCl$.

Beim Erhitzen der Ketone mit einem Alkyl C_nH_{2n+1}, wie z. B. die Ketone $C_nH_{2n-8}O$, mit gelbem Schwefelammonium auf 250° entstehen Amide und Ammoniaksalze der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ u. s. w. (WILLGERODT, *B.* 21, 534). $C_6H_5.CO.CH_3 + NH_3 + S = C_6H_5.CH_2.CO.NH_2 + H_2S$.

Aminoderivate der Ketone $C_nH_{2n-8}O$ entstehen beim Kochen von Gemengen aus Fettsäureanhydriden und Anilin oder seinen Homologen mit Chlorzink. $NH_2(C_6H_5) + (C_2H_3O)_2O = NH_2.C_6H_4.CO.CH_3 + C_2H_3O.OH$. Die Aminogruppe begiebt sich in die p-Stellung zum CO. Säurederivate von Aminoketonen liefern, beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 170°, Basen. $CH_3.CO.C_6H_4.NH.CO.CH_3 + NH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(CH_3):N\\N:C.CH_3\end{array}\right. + 2H_2O$.

Die Oxyketone können als Ketonalkohole und Ketonphenole unterschieden werden. Das Benzoylcarbinol $C_6H_5.CO.CH_2(OH)$ ist ein Ketonalkohol und entsteht aus dem 1^2-Chloracetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Cl$ durch Kochen mit Soda oder mit Bleioxydhydrat. $C_6H_5.CO.CH_2Cl + H_2O = C_6H_5CO.CH_2(OH) + HCl$.

Aether der Ketonphenole entstehen sehr leicht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus einem Phenoläther, Säurechlorid und CS_2 (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1200). $CH_3.COCl + C_6H_5.OCH_3 = CH_3.CO.C_6H_4.OCH_3 + HCl$. Das Säureradikal tritt hierbei in p-Stellung zum Hydroxyl des Phenols. Gleichzeitig erfolgt aber zuweilen die Bildung von Alkylenderivaten (GATTERMANN, *B.* 22, 1129). $C_6H_5.OCH_3 + CH_3.CH_2.COCl = CH_3.CH_2.CO.C_6H_4.OCH_3 + HCl$ und $CH_3.CH_2.CO.C_6H_4.OCH_3 + C_6H_5.OCH_3 = CH_3.CH:C(C_6H_4.OCH_3)_2 + H_2O$.

Die mehratomigen Ketonphenole wie $CH_3.CO.C_6H_3(OH)_2$, $CH_3.CO.C_6H_2(OH)_3$ entstehen durch Behandeln eines Gemenges von mehratomigen Phenolen (Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol) und Eisessig mit Chlorzink. $CH_3.CO_2H + C_6H_4(OH)_2 = CH_3.CO.C_6H_3(OH)_2 + H_2O$.

1. Aethylonphen, Acetophenon, Methylphenylketon, Acetylbenzol, Methylbenzoyl $C_8H_8O = C_6H_5.CO.CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemenges von Calciumbenzoat und Calciumacetat (FRIEDEL, *J.* 1857, 270). Aus Zinkmethyl und Benzoylchlorid

(Popow, *B.* 4, 720). Beim Schütteln von Phenylacetylen mit Schwefelsäure von 75% (Friedel, Balsohn, *Bl.* 35, 55) oder bei 3stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phenylacetylen mit 3 Thln. Wasser auf 325° (Desgrez, *A. ch.* [7] 3, 231). Beim Kochen von Dibromhydratropasäure mit Wasser (Fittig, Wurster, *A.* 195, 160). $C_9H_8Br_2O_2 + H_2O = C_8H_8O + CO_2 + 2HBr$. Entsteht, neben Hydratropaaldehyd $C_9H_{10}O$, bei der Oxydation von Isopropylbenzol mit CrO_2Cl_2 (Miller, Rohde, *B.* 24, 1358). Beim Erhitzen von 1¹-Bromstyrol $C_6H_5.CBr:CH_2$ mit viel Wasser auf 180° (Friedel, Balsohn, *Bl.* 32, 614). Entsteht, neben Benzoësäure, beim Oxydiren von Aethylbenzol mit Essigsäure und CrO_3 (Friedel, Balsohn, *Bl.* 32, 616). Beim Behandeln des, durch Einwirkung von CrO_2Cl_2 auf Aethylbenzol entstandenen, Niederschlages mit Wasser (Miller, Rohde, *B.* 23, 1078). Beim Behandeln von 1¹-Nitroäthylbenzol mit HNO_2 (M. Konowalow, *Ж.* 25, 522). Aus Benzol und Acetylchlorid (oder Essigsäureanhydrid) in Gegenwart von $AlCl_3$ (Friedel, Crafts, *A. ch.* [6] 1, 507; 14, 455). — Grofse Krystallblätter. Schmelzp.: 20,5° (Staedel, Kleinschmidt, *B.* 13, 836). Siedep.: 202° (i. D.). Spec. Gew. = 1,032 bei 15°. Molekul. Verbrennungswärme = 988,5 Cal. (Stohmann, *Ph. Ch.* 10, 420). Brechungsvermögen: Brühl, *J. pr.* [2] 50, 140. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Zerfällt, beim Durchleiten durch ein hellroth glühendes Rohr, in Benzol, Biphenyl, p-Diphenylbenzol, CO, CH_4, Wasserstoff und kleine Mengen von C_2H_4 und Toluol (Barbier, Roux, *Bl.* 46, 273). Bei 10stündigem Erhitzen auf 300° entstehen Dypnon, Triphenylbenzol, $\alpha\beta^1$-Diphenylfuran $C_{16}H_{12}O$ u. A. Wird von $KMnO_4$ zu Benzoylameisensäure, Benzoësäure und CO_2 oxydirt. Beim Behandeln mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz entstehen Benzoësäure und das Nitril einer Säure $C_{16}H_{16}O_4$. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entstehen Diphenyldinitrosacyl $C_6H_5.CO.C(NO):C(NO).CO.C_6H_5$ und Diketone $C_{16}H_{12}O_2$. Nimmt direkt ein At. Natrium auf; beim Behandeln des Salzes mit CO_2 antsteht Benzylessigsäure. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Methylphenylcarbinol und das Pinakon $C_{16}H_{18}O_2$ über. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130 bis 150° entstehen das Keton $C_{16}H_{16}O$ und Dimethyldiphenyläthan $C_{16}H_{18}$ (Graebe, *B.* 7, 1626). N_2H_4 erzeugt Methylphenylmethylenhydrazin und Bismethylphenylazimethylen. Mit Zinkäthyl oder Salzsäuregas entsteht Dypnon $C_9H_9.CO.C_6H_5$; bleibt mit Salzsäuregas gesättigtes Acetophenon einige Tage stehen, so resultirt Triphenylbenzol. Bei mehrtägigem Kochen mit Zinkäthyl (und Aether) entsteht Dypnopinakon $C_{32}H_{26}(OH)_2$. Chlor liefert die Derivate $C_6H_5.CO.CH_2Cl$, $C_6H_5.CO.CHCl_2$ und $C_6H_5.CO.CCl_3$ (Gautier, *A. ch.* [6] 14, 344). Ebenso wirkt in CS_2 gelöstes Brom, und zwar schon in der Kälte. Mit PCl_5 entsteht, in der Kälte, das Chlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$. Bleibt das rohe Einwirkungsprodukt längere Zeit mit Wasser stehen, so bildet sich zunächst dichloracetonphosphorige Säure $C_6H_5.CO.CCl_2.PO(OH)_2$ und dann Chlorstyrol $C_6H_5.CCl:CH_2$, Acetophenon und etwas Triphenylbenzol (Béhal, *Bl.* 50, 635). Zerfällt, beim Erhitzen mit Vitriolöl, in Benzoësäure und Benzolsulfonsäure (Krekeler, *B.* 19, 678). Aus Acetophenon, (2 Mol.) Oxaläther und alkoholfreiem Natriumäthylat entsteht Oxalyldiacetophenon $C_2O_2(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. Verbindet sich, in Gegenwart von wenig verdünnter Natronlauge, mit Salicylaldehyd zu Oxybenzalacetophenon $OH.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$. Verwendet man aber koncentrirte Natronlauge, so entsteht hauptsächlich Oxybenzaldiacetophenon $OH.C_6H_4.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. Beim Kochen mit Cuminoïn + KCN (und verd. Alkohol) entsteht Phenacyldesoxycuminoïn; mit Piperonoïn und KCN entsteht ebenso Phenacyldesoxypiperonoïn. Lässt man auf, mit Ammoniakgas gesättigtes, Acetophenon P_2O_5 einwirken, so werden Acetophenin $C_{23}H_{17}N$ und Triphenylbenzol gebildet. Letzteres entsteht auch bei direkter Behandlung des Acetophenons mit P_2O_5. Mit H_2S (+ HCl) entstehen Thioacetophenon, Trithioacetophenon und Anhydroacetophenondisulfid $C_{24}H_{22}S_2$. Mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ entsteht α-Phenyläthyldisulfid $[C_6H_5.CH(CH_3)]_2.S_2$. Beim Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium auf 250° entstehen Phenylessigsäure und Phenylacetamid $C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$. Verbindet sich mit Opiansäure zum Körper $C_{18}H_{16}O_5$. Beim Erhitzen mit Formanilid entsteht Py-2-Phenylchinolin, und beim Erhitzen mit Anthranilsäure auf 120° entsteht 4-Oxy-2-Phenylchinolin.

$C_8H_8O.HgCl_2$. Grofse Nadeln. Schmelzp.: 59° (Volhard, *A.* 267, 185). — Verbindung $C_8H_8O.2CrO_2Cl_2$. *D.* Durch Vermischen der Lösungen der beiden Komponenten in viel $CHCl_3$ (Bucker, *A. ch.* [5] 26, 480). — Chokoladebrauner Niederschlag.

Pikrat $C_8H_8O.C_6H_3N_3O_7$. Grünlichgelbe, quadratische Krystalle. Schmelzp.: 53° (Gödike, *B.* 26, 3046).

Chloracetophenon C_8H_7ClO. a. 1²-Chloracetophenon, ω-Chloracetylbenzol, Phenacylchlorid $C_6H_5.CO.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon (Graebe, *B.* 4, 35; Städel, *B.* 10, 1830). Aus Benzol und Chloracetylchlorid, in Gegenwart von $AlCl_3$ (Friedel, Crafts, *A. ch.* [6] 1, 507). — *D.* Man leitet Chlor in eine durch Eis abgekühlte Lösung von 1 Thl. Acetophenon in 1 Thl. CS_2, bei hellem Tageslicht (H. Gautier, *A. ch.* [6] 14, 379). — Tafeln (aus schwachem Weingeist). Schmelz-

punkt: 58—59°; siedet unzersetzt bei 244—245°. Spec. Gew. = 1,324 bei 15°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Unlöslich in Wasser. Der Dampf reizt heftig zu Thränen. Beim Behandeln mit Kaliumacetat entsteht Benzoylcarbinolacetat $C_8H_7O.C_2H_3O_2$. Bei der Destillation mit PCl_5 wird Dichlorstyrol $C_8H_6Cl_2$ gebildet. Wässeriges Ammoniak erzeugt Isoindol $C_{16}H_{14}N_2$, während beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Chloracetophenon zwei isomere Verbindungen $C_{16}H_{13}ClO_2$ gebildet werden. Von Chromsäure wird Chloracetophenon zu Benzoësäure oxydirt. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Verbindungen $C_{16}H_{13}ClO_2 = C_6H_5.CO.CHCl.CH_2.CO.C_6H_5 = C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CO.CH_2Cl$. *B.* Man leitet trockenes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Chloracetophenon und trennt die im Niederschlage, neben NH_4Cl, befindlichen isomeren Verbindungen (STÄDEL, RÜGHEIMER, *B.* 9, 1759) durch Krystallisation aus Benzol (STÄDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* 13, 836). $2C_8H_7ClO = C_{16}H_{13}ClO_2 + HCl$.

α-$C_{16}H_{13}ClO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 117°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt nicht unzersetzt. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Benzoësäure übergeführt.

β-$C_{16}H_{13}ClO_2$. Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.; 154—155°. In Alkohol, Aether u. s. w. schwerer löslich als α-$C_{16}H_{13}ClO_2$. Sublimirt unzersetzt. Wird von Chromsäure schwerer angegriffen als der α-Körper, unter Bildung von Benzoësäure.

b. 4-Chloracetophenon, Methyl-p-Chlorbenzoyl, Acetyl-p-Chlorbenzol $CH_3.CO.C_6H_4Cl$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Chlorbenzol und Acetylchlorid bei 50—60° (H. GAUTIER, *A. ch.* [6] 14, 373). Man versetzt das Produkt mit Wasser und fraktionnirt das gefällte Oel. Der bei 225—235° übergehende Antheil wird stark abgekühlt und abgesogen. — Schmelzp.: 20°; Siedep.: 232°; spec. Gew. = 1,188 bei 20°. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, p-Chlorbenzoësäure.

Dichloracetophenon $C_8H_6Cl_2O$. a. $1^2.1^2$-(ω-)Derivat $C_6H_5.CO.CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Acetophenon. Lässt man die Wirkung des Chlors längere Zeit andauern, so bilden sich $C_6H_5.CO.CCl_3$ (H. GAUTIER, *A. ch.* [6] 14, 348) und dann Benzoylchlorid und $C_{16}H_{13}ClO_2$ (DYCKERHOFF, *B.* 10, 531). Entsteht auch beim Chloriren von Acetophenon in Gegenwart von etwas Jod oder von $AlCl_3$ (GAUTIER). Bei der Destillation der dichloracetophenonphosphorigen Säure $C_6H_5.CO.CCl_2.PO(OH)_2$ (BÉHAL, *Bl.* 50, 634). Aus 50 g Dichloracetylchlorid, 100 g Benzol und 10 g $AlCl_3$ (GAUTIER, *A. ch.* [6] 14, 388). — *D.* Man leitet, bei diffusem Tageslicht, Chlor durch Acetophenon bei höchstens 50° (G.). — Erstarrt sehr schwer krystallinisch und schmilzt dann bei +19°. Siedep.: 143° bei 25 mm; siedet nicht unzersetzt bei 247—248° (G.); spec. Gew. = 1,340 bei 16° (flüssig). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Benzoësäure oxydirt. Wird durch Kochen mit Wasser kaum verändert. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kaliumacetat wird alles Chlor als KCl ausgeschieden.

b. 1^2,4-Dichloracetophenon $C_6H_4Cl.CO.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4-Chloracetophenon in CS_2 (GAUTIER, *A. ch.* [6] 14, 395). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°; Siedep.: 270°. Liefert, bei der Oxydation, p-Chlorbenzoësäure.

Dichloracetophenonphosphorige Säure $C_6H_5.CO.CCl_2.PO(OH)_2$. Siehe Phosphorverbindungen.

Trichloracetophenon $C_8H_5Cl_3O$. a. $1^2,1^2,1^2$-ω-Trichlorderivat $C_6H_5.CO.CCl_3$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, auf 100° erhitztes, Acetophenon, an der Sonne; aus 60 g Trichloracetylchlorid, 100 g Benzol und 10 g $AlCl_3$ (GAUTIER, *A. ch.* [6] 14, 398). — Flüssig. Siedep.: 145° bei 25 mm; spec. Gew. = 1,425 bei 16°. Wird durch Kochen mit Wasser kaum verändert. Alkalische Chamäleonlösung oxydirt langsam zu Benzoësäure. Alkoholisches Kali bewirkt leicht Spaltung in $CHCl_3$ und Benzoësäure.

b. $1^2,1^2$,4-Trichloracetophenon $C_6H_4Cl.CO.CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor, bei 50—60°, in 4-Chloracetophenon (GAUTIER, *A. ch.* [6] 14, 402). — Schmelzp.: 51°; Siedep.: 178° bei 45 mm. Bei der Oxydation entsteht p-Chlorbenzoësäure.

$1^2,1^2,1^2$,4-Tetrachloracetophenon $C_8H_4Cl_4O = C_6H_4Cl.CO.CCl_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-$C_6H_4Cl.CO.CHCl_2$ mit Chlor bei 200° (GAUTIER, *A. ch.* [6] 14, 403). — Schmelzpunkt: 28°; Siedep.: 181° bei 45 mm.

Bromacetophenon C_8H_7BrO. a. 4(?)-Bromacetophenon, Methylbromphenylketon $CH_3.CO.C_6H_4Br$. *B.* Aus Brombenzol, gelöst in CS_2, mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHWEITZER, *B.* 24, 550). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 51°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether u. s. w.

b. 1^2-(ω-)**Bromacetophenon** $C_6H_5.CO.CH_2Br$. *B.* Aus Acetophenon und Brom (EMMERLING, ENGLER, *B.* 4, 148). Dibromatrolaktinsäure $CHBr_2.C(C_6H_5)(OH).CO_2H$ zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in CO_2, HBr und Bromacetophenon (BÖTTINGER, *B.* 14, 1238). Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Poly-β-Bromzimmtsäure in Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 83). $C_9H_7BrO_2 = C_8H_7BrO + CO$. — *D.* Man bringt allmählich (1 Mol.) Brom zu, in CS_2 gelöstem, Acetophenon (HUNNIUS, *B.* 10, 2007) und leitet gleichzeitig trockene Kohlensäure hindurch (STÄDEL, KLEINSCHMIDT, *B.* 13, 837; 16, 22). Aus Dibromatrolaktinsäure. — Trimetrische (BERTRAM, *J.* 1882, 368) Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 50°. Reizt die Augen heftig zu Thränen. Löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von kochendem Wasser nicht angegriffen. Geht, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in Benzoësäure über (HUNNIUS; ENGLER, *B.* 11, 932). Natriumäthylat erzeugt Bromdiphenacyl. Beim Erwärmen mit β-Naphtolnatrium (und absol. Alkohol) wird Benzoylmethyl-β-Naphtyläther gebildet. Giebt, beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, Isoindol $C_{16}H_{14}N_2$. Liefert, mit Anilin, in der Kälte: Acetophenonanilid, und in der Wärme: Diphenyldiisoindol. Methylanilin erzeugt, in der Kälte, Acetophenonmethylanilid, während bei Siedehitze Py-2-Phenylindol mit Py-1,2-Methylphenylindol(?) gebildet werden (CULMANN, *B.* 21, 2595). Mit Dimethylanilin entsteht Acetophenonmethylanilid. Auch Dimethyl-m-Toluidin und Tetramethyl-m-Phenylendiamin wirken ein, aber nicht Dimethyl-o-Toluidin (STÄDEL, SIEPERMANN, *B.* 13, 844). Lagert sich, nach Art der Alkyljodide, direkt an Basen (Pyridin, Chinolin) an. $C_5H_5N + C_6H_5CO.CH_2Br = C_5H_5.N(CH_2.CO.C_6H_5).Br$. Beim Zusammenschmelzen mit Säureamiden entstehen Oxazolderivate, mit Acetamid entsteht z. B. Phenyloxazol C_9H_7NO (s. Basen $C_nH_{2n-3}N$). Liefert, beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin, dasselbe Phenylglyoxim, wie Dibromacetophenon. Mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ entsteht Indigo. Liefert, mit Phenylhydrazin, Tetraphenyltetracarbazon $C_{28}H_{24}N_4$. Setzt sich mit Phenolen nicht um; wendet man Natriumsalze der Phenole an, so erfolgt leicht Bildung von Phenoläthern des Oxyacetophenons. Mit Natriummalonsäureester entstehen Benzoylisobernsteinsäureester $C_{11}H_8O_5(C_2H_5)_2$ und Diphenacylmalonsäureester $C_{19}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. Beim Kochen mit Salicylaldehyd und alkoholischem Kali entsteht α-Benzoylcumaron $C_6H_4\langle{}^{CH}_{O}\rangle C.CO.C_6H_5$.

$1^2,1^2$-(ω-)**Dibromacetophenon** $C_8H_6Br_2O = C_6H_5.CO.CHBr_2$. *B.* Aus Acetophenon (in CS_2 gelöst) und (2 Mol.) Brom, in der Kälte (HUNNIUS, *B.* 10, 2010). — Rhombische Tafeln (aus CS_2, $CHCl_3$ oder Ligroïn) (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 161). Schmelzp.: 36—37°. Wird von $KMnO_4$ zu Benzoësäure oxydirt. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht Benzoësäure; mit verdünnter Kalilauge wird Mandelsäure gebildet. Liefert, mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak, in der Kälte, Isoindileucin (s. u.), Benzamid und CH_2Br_2. Liefert, mit Hydroxylamin, Phenylglyoxim $C_8H_8N_2O_2$ (s. u.) und mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ Indigo.

Isoindileucin $C_{16}H_{12}N_2O = C_6H_5.CO.C\langle{}^{C(C_6H_5).CH:NH}_{N}$ (?). *B.* Entsteht, neben Benzamid, beim Schütteln einer Benzollösung von Dibromacetophenon mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (ENGLER, HASSENKAMP, *B.* 18, 2241). $2C_8H_6Br_2O + 2NH_3 = C_{16}H_{12}N_2O + 4HBr + H_2O$. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 191—192°. Unlöslich in kaltem Wasser und Benzol, schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl wird, auf Zusatz von Phenol, karminroth. Wird von Zinn und HCl zu Hydroisoindileucin reducirt. Liefert mit CH_3J ein Methylderivat. Verbindet sich mit Säuren; die Salze werden durch Wasser zerlegt. — Pikrat $C_{16}H_{12}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 150°.

Methylisoindileucin $C_{17}H_{14}N_2O = C_{16}H_{11}N_2O.CH_3$. *B.* Aus Isoindileucin, CH_3J und alkoholischem Kali bei 100—110° (ENGLER, HASSENKAMP, *B.* 18, 2242). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 115°. Löslich in Alkohol und Aether. Wird von CH_3J nicht angegriffen. Giebt mit Vitriolöl und Phenol keine Färbung.

Hydroisoindileucin $C_{16}H_{14}N_2O = C_6H_5.CH(OH).C\langle{}^{C(C_6H_5).CH:NH}_{N}$ (?). *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Isoindileucin mit Zinn und Salzsäure (ENGLER, HASSENKAMP, *B.* 18, 2243). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 160°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Wird von CrO_3 zu Isoindileucin oxydirt.

p-Jodacetophenon $CH_3.CO.C_6H_4J$. *B.* Aus p-Amidoacetophenon durch Austausch der Aminogruppe gegen Jod (KLINGEL, *B.* 18, 2692). — Blättchen oder flache Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 79°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von CrO_3 und Eisessig zu p-Jodbenzoësäure oxydirt.

Dasselbe **Methyljodphenylketon** (?) entsteht aus Jodbenzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHWEITZER, *B.* 24, 551). — Lange Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2, Eisessig und Benzol, schwerer in Aether, schwer in Ligroïn.

1²-(ω-)**Nitrosoacetophenon. Benzoylformoxim** $C_8H_7NO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.NO = C_6H_5.CO.CH:N.OH$. *B.* Bei 1—2tägigem Stehen in der Kälte von (1 Mol.) Acetophenon mit (1 Mol.) Isoamylnitrit und der Lösung von 1 Thl. Natrium in 20 Thln. absolutem Alkohol (CLAISEN, *B.* 20, 656). Das ausgeschiedene Natriumsalz wird bei 0° durch die theoretische Menge Eisessig zerlegt und das freie Nitrosoacetophenon aus wenig heifsem $CHCl_3$ (oder Essigäther) umkrystallisirt (CLAISEN, MANASSE, *B.* 20, 2194). — Monokline (LIWEH, *B.* 20, 2194) Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 126—128°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkalien. Zerfällt mit Essigsäureanhydrid, schon in der Kälte, in H_2O und Benzoylcyanid. Acetylchlorid erzeugt das Hydrochlorid $C_6H_5.CO.CH:N.O.C_2H_3O.HCl$. Zerfällt, beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Natronlauge, in HCN und Benzoësäure. Salzsaures Hydroxylamin erzeugt Phenylglyoxim und einen Körper $C_{16}H_{14}N_8O_3$ (s. Phenylglyoxal S. 92). Verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu einer Verbindung, welche, beim Kochen mit Schwefelsäure, in NH_3, H_2SO_4 und Benzoylformaldehyd $C_6H_5.CO.CHO$ zerfällt. Die Lösung in Vitriolöl wird durch Phenol gelbroth gefärbt. Nitrosoacetophenon ist eine ziemlich starke Säure.

Acetylderivat $C_{10}H_9NO_3 = C_6H_5.CO.CH:N.O.C_2H_3O$. — $C_{10}H_9NO_3.HCl$. *B.* Beim Schütteln von Benzoylformoxim mit Acetylchlorid (SÖDERBAUM, *B.* 24, 1383). — Krystallmehl. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 57°. Leicht löslich, unter Zersetzung, in Aether, $CHCl_3$, heifsem Ligroïn und Benzol. Zersetzt sich beim Stehen an der Luft. Beim Lösen in verd. Natron entsteht Mandelsäure; beim Lösen in Soda entsteht Phenylglyoxalbenzoïn $C_6H_5.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_5$. Wasser scheidet die **freie Base** $C_6H_5.C(OH)_2.CH:N.OC_2H_3O$ ab, die aus $CHCl_3$ in glänzenden, bei 131° schmelzenden Nädelchen krystallisirt und, beim Erwärmen mit verd. Salzsäure, in Benzoylformoxim übergeht. Sie löst sich schwer in Aether und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und in kochendem Wasser.

Chlorisonitrosoacetophenon $C_8H_6ClNO_2 = C_6H_5.CO.CCl:N.OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Isonitrosoacetophenon in $CHCl_3$ (CLAISEN, MANASSE, *A.* 274, 96). Aus Acetophenon mit Isoamylnitrit und rauch. HCl (CL., M.). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 131—132°. Schwer löslich in Ligroïn. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird Benzoësäure abgespalten.

1²-**Isonitroso-p-Bromacetophenon, 4-Brombenzoylformoxim** $C_8H_6BrNO_2 = C_6H_4Br.CO.CH:N.OH$. *B.* Aus 4-Bromacetophenon, Natriumäthylat und Isoamylnitrit (SÖDERBAUM, *B.* 25, 3465). — Flache, glänzende Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 164°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Essigäther, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Verhält sich gegen Acetylchlorid wie Benzoylformoxim. Essigsäureanhydrid erzeugt, in der Kälte, ein Acetylderivat.

Acetylderivat $C_{10}H_8BrNO_3 = C_6H_4Br.CO.CH:N.O.C_2H_3O$. *B.* Aus p-Brombenzoylformoxim und Essigsäureanhydrid, bei Zimmertemperatur (SÖDERBAUM). — Vierseitige, schiefe Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 89°.

Verbindung $C_{10}H_9ClBrNO_3 = C_6H_4Br.CCl(OH).CH:N.O.C_2H_3O$. *B.* Beim Stehen von 4-Brombenzoylformoxim mit Acetylchlorid (SÖDERBAUM). — Krystallpulver. Schmilzt gegen 120—150°. Unbeständig. Liefert mit Wasser das Derivat $C_{10}H_{10}BrNO_4$ (s u.).

Derivat $C_{10}H_{10}BrNO_4 = C_6H_4Br.C(OH)_2.CH:N.O.C_2H_3O$. *B.* Aus $C_6H_4Br.CCl(OH).CH:N.O.C_2H_3O$ (s. o.) und Wasser (SÖDERBAUM, *B.* 25, 3467). — Nädelchen (aus Aceton). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 135°. Natronlauge erzeugt 4-Brommandelsäure. Beim Kochen mit Wasser entsteht p-Bromphenylglyoxal.

Nitroacetophenon $C_8H_7NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_3$. *B.* Beim Auflösen von Acetophenon in rauchender Salpetersäure entstehen krystallisirtes m-Nitroacetophenon und syrupförmiges o-Nitroacetophenon. Ersteres bildet sich hauptsächlich in der Kälte (ENGLER, EMMERLING, *B.* 3, 886), letzteres bei 30—40° (ENGLER, *B.* 18, 2238).

a. o-Nitroacetophenon. *D.* Man kocht je 25 g o-Nitrobenzoylacetessigester mit dem 5fachen Volumen eines Gemisches aus 1 Thl. H_2SO_4 und 2 Thln. H_2O 8 Stunden lang. Man schüttelt das Gemisch aus Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den, über $CaCl_2$ getrockneten, Rückstand im Vakuum (GEVEKOHT, *A.* 221, 325). — Eigenthümlich riechendes Oel. Erstarrt nicht bei − 20°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert mit PCl_5 sofort Chlor-o-Nitrostyrol $C_8H_6Cl(NO_2)$ und beim Kochen mit alkoholischem Schwefelammonium Indigo. Auch bei der Reduktion mit Zinkstaub (+ Natronkalk) entsteht Indigblau. Wird von $KMnO_4$ zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt.

b. m-Nitroacetophenon. *B.* Beim Nitriren von Acetophenon (s. o.). Beim Kochen von m-Nitrobenzoylacetessigester mit Wasser (Gevekoth, *A.* 221, 334). — Nadeln. Schmelzpunkt: 80—81° (Buchka, *B.* 10, 1714); 75—76° (Biginelli, *G.* 24 [1] 438). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt, bei der Oxydation, m-Nitrobenzoësäure.

c. p-Nitroacetophenon. *B.* Beim Erwärmen von p-Nitrophenylpropiolsäure mit einem Gemisch aus 3 Thln. H_2SO_4 und 1 Thl. H_2O (Drewsen, *A.* 212, 160). $C_6H_4(NO_2).C:C.CO_2H + H_2O = C_6H_4(NO_2).CO.CH_3 + CO_2$. Beim Kochen von p-Nitrobenzoylacetesssigester mit Schwefelsäure von 30% (Gevekoht, *A.* 221, 335). — *D.* Man lässt p-Nitrophenylpropiolsäureester 10—12 Stunden lang mit Vitriolöl bei 35—40° stehen, giefst die Lösung in viel Wasser und kocht, bis die Entwickelung von CO_2 aufhört (Engler, Zielke, *B.* 22, 203). — Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 80—81°. Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Fällt nicht ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Reducirt nicht Ag_2O. Liefert mit PCl_5 p-Nitrophenylchloräthylen $C_8H_6Cl(NO_2)$ und HCl. Wird von Sn und HCl in p-Aminoacetophenon übergeführt.

$1^2,1^2$-Dichlor-o-Nitroacetophenon $C_8H_5Cl_2NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine warme Lösung von 1 Thl. o-Nitroacetophenon in 2 Thln. Eisessig (Gevekoht, *A.* 221, 328). Man giefst die Lösung in Wasser, presst den erhaltenen Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus Ligroïn um. — Feine Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

Bromnitroacetophenon $C_8H_6BrNO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_2Br$. a. Brom-o-Nitroacetophenon. *D.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. o-Nitroacetophenon in 3 bis 4 Thln. Eisessig allmählich mit 1 Thl. Brom, erwärmt gelinde und giefst dann in kaltes Wasser. Der erhaltene Niederschlag wird abgepresst und aus Ligroïn umkrystallisirt (Gevekoht, *A.* 221, 327). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55—56°. Reizt die Augen heftig zu Thränen. Löslichkeit wie bei Dichlor-o-Nitroacetophenon.

b. 1^2-Brom-m-Nitroacetophenon. *B.* Beim Eintragen von 1^2-Bromacetophenon in kalte, rauchende Salpetersäure (Hunnius, *B.* 10, 228). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96°. Sehr wenig löslich in Aether. Wird von Chamäleonlösung zu m-Nitrobenzoësäure oxydirt.

c. 1^2-Brom-p-Nitroacetophenon. *B.* Bei langsamem Vermischen der eisessigsauren Lösungen von (1 Mol.) p-Nitroacetophenon und (1 Mol.) Brom (Engler, Zielke, *B.* 22, 204). Man erhitzt zum Kochen und fällt mit Wasser. — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 98°. Löslich in heifsem Alkohol, in Aether, CS_2, Eisessig, Aceton und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Liefert, beim Kochen, mit Natriumacetat und Eisessig, p-Nitrobenzoylcarbinol $C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.OH$.

Dibromnitroacetophenon $C_8H_5Br_2NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CHBr_2$. a. o-Nitroderivat. *D.* Wie beim Brom-o-Nitroacetophenon, nur wendet man zweimal so viel Brom an (Gevekoht, *A.* 221, 328). — Kleine Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 85—86°. Reizt die Augen äufserst heftig zu Thränen. Löslichkeit wie bei Dichlor-o-Nitroacetophenon.

b. m-Nitroderivat. *B.* Beim Eintragen von 1^2-Dibromacetophenon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4); aus 1^2-Brom-m-Nitroacetophenon und Brom bei 100° (Engler, Hassenkamp, *B.* 18, 2240). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

c. p-Nitroderivat. *B.* Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung von p-Nitroacetophenon mit (etwas mehr als 2 Mol.) Brom (Engler, Zielke, *B.* 22, 204). Man erhitzt zum Kochen und fällt mit Wasser. — Grofse, dünne Tafeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 67,4°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether, CS_2, Eisessig, Aceton und Benzol. Liefert, beim Kochen, mit verdünnter Sodalösung, p-Azoxybenzoylameisensäure und äufserst wenig p-Nitromandelsäure.

Aminoacetophenon $C_8H_9NO = NH_2.C_6H_4.CO.CH_3$. a. o-Derivat. *B.* Beim Behandeln von o-Nitroacetophenon mit Sn und HCl (Gevekoht, *A.* 221, 326). Beim Kochen von o-Aminophenylpropiolsäure mit Wasser (Baeyer, Bloem, *B.* 15, 2153). $NH_2.C_6H_4.C:C.CO_2H + H_2O = NH_2.C_6H_4.CO.CH_3 + CO_2$. Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. o-Aminophenylacetylen in ein Gemisch aus 4 Thln. Wasser und 12 Thln. Vitriolöl (Baeyer, Bloem). $NH_2.C_6H_4.C:CH + H_2O = C_8H_9NO$. Man lässt $^1/_2$ Stunde stehen, giefst dann auf Eis, neutralisirt mit Soda und destillirt im Dampfstrome. Das Destillat wird mit NaCl gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt (Baeyer, Bloem, *B.* 17, 964). — Gelbliches, dickflüssiges Oel. Destillirt fast unzersetzt bei 242—252°. Ein mit HCl befeuchteter Fichtenspan, in die wässerige Lösung getaucht, färbt sich beim Trocknen intensiv orangeroth. Versetzt man das salzsaure Salz mit $NaNO_2$ und dann mit Na_2SO_3, so resultirt ein Salz der Methylindazolsulfonsäure $C_6H_4.CN_2(CH_3).SO_3Na$. Beim Kochen mit Ameisensäure entsteht Formyl-o-Amino-Py4-Methyl-2-Phenylchinolin $C_{17}H_{14}N_2O$. Beim Erhitzen von

o-Acetaminoacetophenon mit alkoholischem NH_3 auf 140° entsteht 2,4-Dimethylchinazolin $C_{10}H_{10}N_2$. — $C_8H_9NO.HCl$. Prismen, sehr leicht löslich in Alkohol (B., B.). Zersetzt sich bei 168° unter Gasentwickelung. — $C_8H_9NO.HCl + SnCl_2$. Feine Nadeln (G.). — $(C_8H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser (B., B.). — $C_8H_9NO.H_2SO_4$. Nadeln (G.). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol.

o-Aethylaminoacetophenon $C_{10}H_{13}NO = NH(C_2H_5).C_6H_4.CO.CH_3$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. o-Aminoacetophenon mit 2 Thln. Aethylbromid 20 Stunden lang, auf 100°, destillirt dann das überschüssige Aethylbromid ab, löst den Rückstand in Wasser und destillirt die filtrirte Lösung, nach Zusatz von Soda. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand in verdünnter H_2SO_4 gelöst und mit Natriumnitrit gefällt. Das gebildete Nitrosoderivat behandelt man mit $SnCl_2$ (Baeyer, *B.* 17, 791). — Gelbliches Oel. Bei der Reduktion seines Nitrosoderivates mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Aethylmethylindazol $C_8H_7N_2.C_2H_5$. — $(C_{10}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol).

o-Benzylaminoacetophenon $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CH_2.NH.C_6H_4.CO.CH_3$. *D.* Man erhitzt 2 Thle. o-Aminoacetophenon mit 1 Thl. Benzylchlorid 3 Stunden auf 100°, löst das Produkt in konc. HCl, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag erst aus Alkohol und dann aus Aether + Ligroïn um (Baeyer, *B.* 17, 971). — Gelbliche, grofse Prismen. Schmelzp.: 79—81°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol.

Nitrosoderivat $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_7H_7.N(NO).C_6H_4.CO.CH_3$. *D.* Man versetzt eine Lösung von Benzylaminoacetophenon in wässeriger Schwefelsäure mit (etwas mehr als 1 Mol.) Natriumnitrit und krystallisirt das erhaltene Produkt aus Aether + Ligroïn um (Baeyer, *B.* 17, 972). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 54—55°. Liefert, beim Erwärmen mit 10 Thln. Vitriolöl, Indigo, Benzylindigo (?).

Acetylderivat $C_{10}H_{11}NO_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO.CH_3$. *D.* Aus o-Aminoacetophenon und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (Baeyer, Bloem, *B.* 15, 2154). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 76—77°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in CS_2.

Chloracetyl-o-Aminoacetophenon $C_{10}H_{10}ClNO_2 = CH_3.CO.C_6H_4.NH.CO.CH_2Cl$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 81° (Bischler, Howell, *B.* 26, 1396). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Trichloracetylaminoacetophenon $C_{10}H_8Cl_3NO_2 = CH_3.CO.C_6H_4.NH.CO.CCl_3$. Dicke Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn (Bischler, Howell).

Propionylaminoacetophenon $C_{11}H_{13}NO_2 = CH_3.CO.C_6H_4.NH.C_3H_5O$. Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 68° (Bischler, Howell, *B.* 26, 1386). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol.

Butyryl-o-Aminoacetophenon $C_{12}H_{15}NO_2 = CH_3.CO.C_6H_4.NH.CO.C_3H_7$. a. Normalbutyrylderivat. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52° (Bischler, Howell, *B.* 26, 1388). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. Isobutyrylderivat. Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 50° (Bischler, Howell).

Benzoyl-o-Aminoacetophenon $C_{15}H_{13}NO_2 = CH_3.CO.C_6H_4.NH.C_7H_5O$. Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 98° (Bischler, Howell, *B.* 26, 1391). Schwer löslich in Ligroïn, kaltem Alkohol und Aether.

Phenylacetyl-o-Aminoacetophenon $C_{16}H_{15}NO_2 = CH_3.CO.C_6H_4.NH.CO.CH_2.C_6H_5$. Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 79° (Bischler, Howell, *B.* 26, 1392). Schwer löslich in kochendem Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Cinnamyl-o-Aminoacetophenon $C_{17}H_{15}NO_2 = CH_3.CO.C_6H_4.NH.CO.CH:CH.C_6H_5$. Grofse, rhombische Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 91° (Bischler, Howell, *B.* 26, 1394). Schwer löslich in Ligroïn und kaltem Alkohol.

b. m-Derivat. *B.* Aus m-Nitroacetophenon mit Zinn und Salzsäure (Buchka, *B.* 10, 1714) oder mit Zink und Salzsäure (Hunnius, *B.* 10, 2009). — *D.* Man behandelt m-Nitroacetophenon, in alkoholischer Lösung, mit Zinn und Salzsäure (Engler, *B.* 11, 932). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 92—93°. Schwache Base. — $C_8H_9NO.HCl$. Lange, spiefsige Krystalle. Zersetzt sich mit viel Wasser, theilweise, unter Abscheidung der freien Base.

c. p-Derivat. *B.* Durch Behandeln von p-Nitroacetophenon mit Sn und HCl (Drewsen, *A.* 212, 162). Bei 4—5stündigem Kochen von 2 Thln. Anilin mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 3 Thln. $ZnCl_2$ (Klingel, *B.* 18, 2688). Man giefst in kochendes

Wasser und stumpft die meiste Säure durch Natron ab. Der, nach dem Erkalten, auskrystallisirte Niederschlag wird 4 Stunden lang mit konc. HCl gekocht, die Lösung mit Natron neutralisirt und durch Wasserdampf das freie Anilin entfernt. Den Rückstand zieht man mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und destillirt den Rückstand im Vakuum (ROUSSET, *Bl.* [3] 11, 320). — Lange, fächerförmige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 106°; Siedep.: 293—295°. Leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether, sehr schwer in Benzol und Ligroïn. — Salze: KLINGEL. — C_8H_9NO. HCl. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_8H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, feine, gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_8H_9NO)_2$. H_2SO_4. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Oxalat $(C_8H_9NO)_2.C_2H_2O_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethylaminoacetophenon $C_{10}H_{13}NO = CH_3.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Aminoacetophenon und CH_3J (KLINGEL, *B.* 18, 2694). Man zerlegt das gebildete Produkt durch Ag_2O und destillirt die freie Base. — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 58—59°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

Acetaminoacetophenon $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3.CO.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *B.* Entsteht aus Anilin, Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ (KLINGEL, *B.* 18, 2691). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 166—167°. Leicht löslich in Weingeist und in heifsem Wasser.

d. 1^2-**Aminoderivat** $C_6H_5.CO.CH_2.NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Isonitrosoacetophenon mit salzsaurem Zinnchlorür (BRAUN, V. MEYER, *B.* 21, 1271) oder mit Essigsäure und Zinkstaub (ANGELI, *G.* 23 [2] 349). — Aus 1^2-Bromacetophenon und alkoholischem NH_3 (B., M.). Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Phenacylphtalaminsäure $C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_8H_4O_2.OH$ mit konc. Salzsäure (GÖDECKEMEYER, *B.* 21, 2687). — *D.* Man trägt, allmählich und unter Kühlung, eine konc. alkoholische Lösung von 40 g Isonitrosoacetophenon in die Lösung von 130 g $SnCl_2$ in 196 ccm rauch. HCl (+ wenig Zinn) ein (RUPE, *B.* 28, 254). — Das freie Aminoacetophenon, aus den Salzen durch NaOH abgeschieden, ist amorph und sehr unbeständig. An der Luft geht es in einen Körper $C_{16}H_{14}N_2O$ über. In Gegenwart von NH_3 wandelt es sich in Isoindol $C_{16}H_{12}N_2$ um. Mit HCNO entsteht Phenylimidazolon $C_9H_8N_2O$. Beim Versetzen des Hydrochlorids mit $NaNO_2$ entsteht es-Diazoacetophenon $C_8H_6N_2O$. — $C_8H_9NO.HCl$. Krystalle. Schmilzt bei 183—184° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. — $(C_8H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, gelbe, feine Nadeln. Schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung. Wenig löslich in Alkohol und Aether. — $C_8H_9NO.HCl.AuCl_3$. Eigelber Niederschlag. Feine, goldgelbe Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). — $C_8H_9NO.H_2SO_4$. Lange Spiefse. — Pikrat $C_8H_9NO.C_6H_3N_3O_7$. Lange, gelbe, flache Nadeln. Schmilzt bei 175° unter Zersetzung (G.).

Verbindung $C_{16}H_{14}N_2O$. *B.* Das aus den Salzen, durch NaOH, gefällte 1^2-Aminoacetophenon oxydirt sich an der Luft zu $C_{16}H_{14}N_2O$ (BRAUN, V. MEYER, *B.* 21, 1276). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 118 — 119°. Leicht löslich in HCl.

1^2-(ω-)**Acetophenonanilid, Phenacylanilid** $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CO.CH_2.NH(C_6H_5)$. *D.* Durch Vermischen von 10 g 1^2-Bromacetophenon, gelöst in 40 g Alkohol, mit 10 g Anilin (MÖHLAU, *B.* 14, 172; 15, 2467; BISCHLER, *B.* 25, 2860). — Feine Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Zersetzt sich beim Liegen über H_2SO_4, rascher beim Erhitzen oberhalb 100°, in Wasser und Phenylindol $C_{14}H_{11}N$. Dieser Körper entsteht auch beim Erhitzen von salzsaurem Acetophenonanilid mit PCl_5 auf 100°. Zersetzt sich, beim Kochen mit koncentrirten Säuren oder Alkalien, unter Abscheidung von Anilin und Phenylcarbylamin. — $C_{14}H_{13}NO.HCl$. Glänzende Prismen. Wird durch Wasser zerlegt. — $C_{14}H_{13}NO.HBr$. Gleicht dem Hydrochlorid.

Nitrosoacetophenonanilid $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.N(C_6H_5).NO$. *D.* Man leitet salpetrige Säure in ein Gemisch aus Acetophenonanilid und Alkohol (von 95 %), bis Lösung erfolgt, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus wässerigem Alkohol um (MÖHLAU, *B.* 15, 2472). — Gelbliche, glänzende, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 73°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Zerfällt, beim Erwärmen mit salzsaurem Zinnchlorür, in NH_3 und Acetophenonanilid, während mit Natriumamalgam (oder Zinkstaub und Essigsäure) NH_3, Anilin und Acetophenon entstehen.

Acetophenon-m-Chloranilid $C_{14}H_{12}ClNO = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_4Cl$. *B.* Aus 10 g 1^2-Bromacetophenon, 14 g m-Chloranilin und 20 g Alkohol (BISCHLER, *B.* 25, 2867). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether und CS_2. — $C_{14}H_{12}ClNO.HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Acetophenon-p-Nitranilid $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_4(NO_2)$. *D.* Man kocht das Nitrosoderivat $C_{14}H_{11}N_3O_4$ (s. u.) mit Alkohol und etwas konc. HCl und krystallisirt die gebildete Verbindung aus Eisessig um (Möhlau). — Lange, glänzende, goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 167°. Fast unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln. Liefert, beim Kochen mit Chromsäurelösung, Benzoësäure. Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in Acetophenon und p-Phenylendiamin.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{11}N_3O_4 = C_6H_5.CO.CH_2.N(NO)(C_6H_4.NO_2)$. *D.* Man leitet salpetrige Säure, bei 0°, durch ein Gemisch von Acetophenonanilid und Eisessig bis zur Grünfärbung des Letzteren, lässt einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen und krystallisirt die erhaltenen und mit Wasser gewaschenen Blättchen aus Alkohol um (Möhlau). — Rechteckige, glänzende Blättchen. Zersetzt sich bei 135—145°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Aether. Wird von alkoholischer Kalilauge und von HCl zersetzt. Beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol wird Acetophenonnitranilid gebildet.

Acetophenondinitranilid $C_{14}H_{11}N_3O_5 = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *D.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Acetophenonanilid allmählich mit dem gleichen Volumen rother, rauchender Salpetersäure (Möhlau). — Goldgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 171—172°. Aeuſserst schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Liefert, bei der Oxydation, Benzoësäure. Wird bei der Reduktion in Acetophenon und 1,2,4-Triaminobenzol zerlegt. Giebt mit HNO_2 kein Nitrosoderivat.

Acetophenonmethylanilid, Phenacylmethylanilid $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CO.CH_2.N(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Beim Vermischen von 1 Mol. 1²-Bromacetophenon mit 2 Mol. Dimethylanilin (Staedel, Siepermann, *B.* 13, 842; *B.* 14, 984). $C_6H_5.CO.CH_2Br + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{15}H_{15}NO + C_6H_5.N(CH_3)_3.Br$. Entsteht auch aus 1²-Bromacetophenon und Monomethylanilin. — Groſse, gelbe, prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 120°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol, leicht in verdünnten Mineralsäuren. Wird aus den sauren Lösungen, durch Wasser, wieder gefällt. Leicht oxydirbar. Versetzt man eine salzsaure Lösung der Base mit 1 Tropfen verdünnter HNO_3, so färbt sich die Flüssigkeit rasch mennigroth, und in koncentrirten Lösungen entsteht zugleich ein rother Niederschlag (empfindliche, charakteristische Reaktion) (Weller, *B.* 16, 27). Setzt sich mit CH_3J (oder C_2H_5J) um in Jodacetophenon und Trimethylanilinjodid. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ wird 1,2-Methylphenylindol $C_{14}H_{10}.N.CH_3$ gebildet. — $(C_{15}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in heiſsem Wasser und daraus in Tafeln krystallisirend.

Jodmethylat $C_{15}H_{15}NO.CH_3J$. Krystalle (Städel, Siepermann). Giebt, beim Behandeln mit Silberoxyd, die stark kaustische, freie Base $C_{15}H_{15}NO.(CH_3.OH)$.

Acetophenonäthylanilid $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5.CO.CH_2.N(C_2H_5)(C_6H_5)$. *B.* Aus 1²-Bromacetophenon und Diäthylanilin (Weller, *B.* 16, 26). — Feine, schwach grünliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—95°. Löslichkeit und Verhalten gegen HNO_3 und gegen CH_3J wie bei Acetophenonmethylanilid. Wird, nach Art der Alkaloïde, durch Tannin, Kaliumquecksilberjodid, Pikrinsäure u. s. w. gefällt.

Diphenacyläthylendiphenyldiamin $C_{30}H_{28}N_2O_2 = C_2H_4[N(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5]_2$. *B.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{22}H_{20}N_2$, bei ½stündigem Erhitzen auf 100° von 18,7 g 1²-Bromacetophenon mit 10 g $C_2H_4(NH.C_6H_5)_2$ und 7,5 g entwässertem Natriumacetat (Garzino, *G.* 21 [2] 500). Man wäscht das Produkt mit Wasser, dann mit (9 Thln.) Alkohol und behandelt es hierauf mit Aether, welcher die Verbindung $C_{22}H_{20}N_2$ auflöst. — Citronengelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 170—172,5°. Unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in CS_2, ziemlich löslich in Benzol und $CHCl_3$.

1²-Acetophenontoluidid, Phenacyltoluidin $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. a. o-Toluidoderivat. *B.* Beim Verreiben von (1 Mol.) 1²-Bromacetophenon mit (2 Mol.) o-Toluidin und dem doppelten Vol. Alkohol (Bischler, *B.* 25, 2865). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 89°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol, in Aether und CS_2. — $C_{15}H_{15}NO.HCl$. Nadeln.

b. p-Toluidoderivat. Entsteht, neben wenig Diphenacyl-p-Toluidin, beim Vermischen der kalten, gesättigten, alkoholischen Lösungen von (2 Mol.) p-Toluidin und (1 Mol.) 1²-Bromacetophenon (Lellmann, Donner, *B.* 23, 167). Man trennt die beiden Körper durch Behandeln mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Alkohol. In Lösung geht nur das Monophenacylderivat. — Groſse, gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134° (L., D.); 127° (B.). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, Eisessig und warmer koncentrirter Salzsäure. — $C_{15}H_{15}NO.HCl$. Nadeln.

Phenacyl-m-Nitro-p-Toluidin $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Verreiben von (1 Thl.) Phenacyl-p-Toluidin mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew.

= 1,138) (LELLMANN, DONNER, *B.* 23, 169). Man fällt nach 48 Stunden durch Wasser. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 163—165°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol. Salzsaures $SnCl_2$ reducirt zu Dihydrophenyltoluchinoxalin $C_{15}H_{12}N_2$.

Dinitrophenacyl-p-Toluidin $C_{15}H_{13}N_3O_5 = C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$ (?). *B.* Beim Behandeln von Phenacyl-p-Toluidin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (LELLMANN, DONNER). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmizt, unter Zersetzung, bei 156°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$ und Benzol.

Diphenacyl-p-Toluidin $C_{23}H_{21}NO_2 = (C_6H_5.CO.CH_2)_2.N.C_6H_4.CH_3$. *B.* Siehe Monophenacyl-p-Toluidin (LELLMANN, DONNER). — Kurze Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 255°. Aeufserst schwer löslich in Alkohol, Benzol und konc. Salzsäure. Wird von Natronlauge, beim Erwärmen, nicht verändert.

Phenacylbenzylamin $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CO.CH_2.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei eintägigem Stehen der alkoholischen Lösungen von 100 g 1^2-Bromacetophenon und 53 g Benzylamin, scheidet sich Diphenacylbenzylaminhydrobromid aus. Beim Verdunsten des Filtrates krystallisirt Phenacylbenzylaminhydrobromid aus (MASON, WINDER, *Soc.* 63, 1360). Man reinigt das Salz durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig heifsem Wasser. — Sehr unbeständig, geht leicht in 1,4-Dibenzyl-2,5-Diphenyldihydropiazin $C_{30}H_{26}N_2$ über. — $C_{15}H_{15}NO.HCl$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(C_{15}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Kryställchen. — $C_{15}H_{15}NO.HBr$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 201—203°. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_{15}H_{15}NO.H_2SO_4$. Glänzende Nadeln. — Pikrat $C_{15}H_{15}NO.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 151—152°.

Diphenacylbenzylamin $C_{23}H_{21}NO_2 = (C_6H_5.CO.CH_2)_2.N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Siehe Phenacylbenzylamin (MASON, WINDER, *Soc.* 63, 1364). — Dickes Oel, das, schon beim Verdunsten der ätherischen Lösung, in eine isomere, ölige Verbindung übergeht, die nicht mehr in HCl löslich ist. Beim Versetzen des Hydrobromids mit alkoholischem NH_3 entsteht Aminodiphenacylbenzylamin (s. u.). — $C_{23}H_{21}NO_2.HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189—190°. — $(C_{23}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, gelbe Tafeln. — $C_{23}H_{21}NO_2.HBr$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 196—197°.

Aminodiphenacylbenzylamin $C_{23}H_{22}N_2O = \begin{matrix} OH.C(C_6H_5):CH \\ NH_2.C(C_6H_5):CH \end{matrix} \rangle N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei raschem Eintragen von Diphenacylbenzylamin in alkoholisches NH_3 (von 15%), unter Abkühlen (MASON, WINDER, *Soc.* 63, 1365). Man filtrirt nach zwei Stunden ab. — Tafeln. Schmilzt, unter Bräunung, bei 80°. Zersetzt sich, beim Aufbewahren, unter Bildung von 4-Benzyldihydro-2,6-Diphenylpiazin. Diese Zersetzung erfolgt rasch bei 150°. — $(C_{23}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Dunkelvioletter, amorpher Niederschlag.

Acetophenonacetanilid $C_{16}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.N(C_6H_5).C_2H_3O$. *D.* Aus Acetophenonanilid und Acetylchlorid (MÖHLAU, *B.* 15, 2470). — Derbe, harte, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser; in Alkohol schwerer löslich, als in Aether, Benzol und Eisessig.

Acetophenonacetchloranilid $C_{16}H_{14}ClNO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_4Cl$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 82° (BISCHLER, *B.* 25, 2868). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in warmem Benzol.

Acetophenonacettoluid $C_{17}H_{17}NO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_4.CH_3$. a. o-Toluidoderivat. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 92° (BISCHLER, *B.* 25, 2866). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol.

b. p-Toluidoderivat. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 89° (BISCHLER). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol, schwer in Eisessig.

Dibenzoacetophenontetraureïd $C_{26}H_{30}N_8O_4 = C_6H_5.C(CH_3)[NH.CO.NH.CH(C_6H_5).NH.CO.NH_2]_2$. *B.* Beim Kochen eines äquivalenten Gemisches aus Acetophenon, Benzaldehyd und Harnstoff mit absol. Alkohol (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 409). — Pulver. Zersetzt sich bei 176—180°. Wird durch Wasser zersetzt.

Acetophenonbenzoylanilid $C_{21}H_{17}NO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.N(C_6H_5).C_7H_5O$. Lange, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145° (MÖHLAU). Nicht destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Phenacylsulfamidobenzoësäure $C_{15}H_{13}NSO_5 = C_6H_5.CO.CH_2.NH.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erwärmen von Phenacyl-o-Benzoësäuresulfinid (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (ECKENROTH, KLEIN, *B.* 29, 332). — Nadeln (aus Alkohol. Schmelzp.: 160°.

Phenacyl-o-Benzoësäuresulfinid $C_{15}H_{11}NSO_4 = C_6H_4\langle\begin{matrix} CO \\ SO_2 \end{matrix}\rangle N.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 150° von (1 Mol.) o-Benzoësäuresulfinidnatrium mit 1 Mol.

1[2]-Bromacetophenon (ECKENROTH, KLEIN, *B.* 29, 331). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 194,5°. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Phenacylsulfamidobenzoësäure.

Phenacylphtalamidsäure $C_{16}H_{13}NO_4 = C_6H_5.CO.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von Phenacylphtalimid (s. u.) in warmem, alkoholischem Kali (GÖDECKEMEYER, *B.* 21, 2686). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser, löslich in anderen Lösungsmitteln. Liefert, beim Kochen mit konc. Salzsäure, Phtalsäure und 1[2]-Aminoacetophenonhydrochlorid $C_8H_9NO.HCl$. — $Ag.C_{16}H_{12}NO_4$ (bei 80—90°).

Phenacylphtalimid $C_{16}H_{11}NO_3 = C_6H_5.CO.CH_2.N:C_8H_4O_2$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von Phtalimidkalium mit 1[2]-Bromacetophenon auf 150° (GÖDECKEMEYER, *B.* 21, 2685). — Quadratische Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 167°. Fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol u. s. w.

Nitrophenacylphtalimid $C_{16}H_{10}N_2O_5 = C_8H_4O_2:N.CH_2.CO.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Beim Erwärmen von Phtalimidkalium mit m-Nitrophenacylbromid (SCHMIDT, *B.* 22, 3249). — Zugespitzte Krystalle (aus heifsem Eisessig). Schmelzp.: 204°. Sehr schwer löslich in Akohol und Eisessig. Wird von Kali, auch beim Kochen, nicht angegriffen.

2-Acetamino-5-Bromacetophenon $C_{10}H_{10}BrNO_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CO.CH_3$. Brom bewirkt im o-Acetaminoacetophenon Substitution im Kern, wenn es im trockenen Zustande oder in Gegenwart von Vitriolöl einwirkt. Lässt man Brom auf eine wässerige oder eisessigsaure Lösung von Acetaminoacetophenon einwirken, so erfolgt Substitution in der Seitenkette. — *D.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Acetaminoacetophenon mit (1 Mol.) Brom, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag, nach dem Waschen mit SO_2, aus Alkohol um (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 965). — Feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

1[2],1[2],5-Tribrom-o-Aminoacetophenon $C_8H_6Br_3NO = NH_2.C_6H_3Br.CO.CHBr_2$. *B.* Beim Kochen von 5 g des entsprechenden Acetylderivates mit 40 ccm Alkohol, 20 ccm Wasser und 20 ccm Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 125°) (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 967). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Orangegelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 140—145°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, Bromindigo, Bromisatin und Bromindirubin.

Acetylderivat $C_{10}H_8Br_3NO_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CO.CHBr_2$. *B.* Man lässt trockene Bromdämpfe 5 Tage lang auf trockenes, mit etwas Jod versetztes Acetaminoacetophenon einwirken, wäscht das Produkt mit SO_2, löst es in $CHCl_3$ und fällt mit Alkohol (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 966). — Gelbliche Körner. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 185°. Liefert mit $KMnO_4$ Bromisatin. Verhält sich gegen Natron wie das freie Aminobromacetophenon.

1[2],1[2]-Dichlor-5-Brom-o-Aminoacetophenon $C_8H_6Cl_2BrNO = NH_2.C_6H_3Br.CO.CHCl_2$. *B.* Beim Kochen von o-Acetaminotribromacetophenon mit konc. HCl (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 967). — Glänzende, hellorangegelbe Nadeln oder lange, sehr dünne, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—120°. Sublimirt gröfstentheils unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Schwache Base; die Salze werden durch Wasser zerlegt.

1[2]-Rhodanacetophenon $C_9H_7NSO = C_6H_5.CO.CH_2.SCN$. *B.* Beim Kochen von 1[2]-Chloracetophenon oder besser von 1[2]-Bromacetophenon (ARAPIDES, *A.* 249, 10; OBRÉGIA, *A.* 266, 326) mit Rhodankalium und Alkohol (DYCKERHOFF, *B.* 10, 120). Entsteht auch beim Erwärmen von 1[2]-Bromacetophenon mit aa-Dialkylthioharnstoffen (SPICA, CARRARA, *G.* 19, 426). $NH_2.CS.N(CH_3)_2 + C_6H_5.CO.CH_2Br = C_9H_7NSO + NH(.CH_3)_2HBr$. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 74°. Sublimirt in stark glänzenden Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether. Wird von verdünnter Salpetersäure zu CO_2, H_2SO_4 und Benzoësäure oxydirt. Geht, beim Kochen mit Salzsäure, zunächst in Carbamidthioacetophenon $C_9H_9NSO_2$ und dann in α-Phenyl-μ-Oxythiazol C_9H_7NSO über.

Phenylacetonylphenylsulfid $C_{14}H_{12}SO = C_6H_5.CO.CH_2.SC_6H_5$. *B.* Bei der Einwirkung von 1[2]-Bromacetophenon auf gekühltes Thiophenolnatrium (DELISLE, *B.* 22, 309). — Glänzende Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 52—53°. Aeufserst löslich in Aether und Aceton.

Carbamidthioacetophenon $C_9H_9NSO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.S.CO.NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von 1[2]-Rhodanacetophenon mit konc. HCl (ARAPIDES, *A.* 249, 12). Sowie sich Phenyloxythiazol auszuscheiden beginnt, filtrirt man sogleich und fällt das Filtrat mit Wasser. — $C_9H_9NSO_2.HCl$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 175—180°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Verliert an der Luft und beim Lösen in warmem Wasser Salzsäure. Leicht löslich in kaltem Alkohol; beim Erwärmen mit

Alkohol entsteht Phenyloxythiazol. Aus der kalten alkoholischen Lösung wird, durch Ammoniumcarbonat, freies, öliges Carbamidthioacetophenon gefällt. Dieses geht, schon beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung, wieder in Rhodanacetophenon über. Verd. Salpetersäure erzeugt einen Körper $C_9H_6SO_2$ (s. u.).

Körper $C_9H_6SO_2 = \frac{CH:C(C_6H_5)}{S \quad CO}>O$ (?). Bei 15 Minuten langem Kochen von salzsaurem Carbamidthioacetophenon mit verd. Salpetersäure (1 Thl. rauchende Salpetersäure, 6—8 Thle. Wasser) (SCHATZMANN, *A.* 261, 19). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 75°. Giebt mit Vitriolöl eine intensiv karminrothe Färbung.

Nach MARCHESINI (*G.* 22 [1] 352) erhält man Carbamidthioacetophenon durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von 1^2-Bromacetophenon mit einer wässerigen Lösung von (1 Mol.) $NH_2.CO.S.NH_4$. — Pulver. Löslich in Alkohol. Schmilzt bei 120°, dabei in Phenyloxythiazol C_9H_7NSO übergehend. Diese Umwandlung erfolgt auch schon beim Kochen mit Alkohol. — Liefert ein bei 130° schmelzendes Phenylhydrazon $C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.S.CO.NH_2$.

Phenacylsulfid $C_{16}H_{14}SO_2 = (C_6H_5.CO.CH_2)_2S$. *B.* Man versetzt eine mit H_2S gesättigte Lösung von (12 Thln.) Natrium in (400 Thln.) Alkohol unter Kühlung mit (100 Thln.) 1^2-Bromacetophenon, gelöst in (400 Thln.) absol. Alkohol (TAFEL, MAURITZ, *B.* 23, 3474). Zuletzt kocht man am Kühler. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 77°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

Dioxim $C_{16}H_{16}N_2SO_2 = [C_6H_5.C(N.OH).CH_2]_2S$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 151° (TAFEL, MAURITZ). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Wasser, Ligroïn und Benzol.

Thioacetophenon $C_8H_8S = C_6H_5.CS.CH_3$. *B.* Entsteht, neben anderen Verbindungen, beim Einleiten von HCl-Gas und trockenem H_2S in eine alkoholische Lösung von Acetophenon (BAUMANN, FROMM, *B.* 28, 898). Bei raschem Destilliren von Trithioacetophenon (B., F.). — Blaues Oel. Sehr zersetzlich. Zerfällt, beim Destilliren, in H_2S, Styrol und Aethylbenzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in H_2S und Acetophenon. Wird von alkoholischer HCl in Trithioacetophenon umgewandelt.

Trithioacetophenon $C_{24}H_{24}S_3 = CH_3.C(C_6H_5)\left<\begin{matrix}S.C(CH_3).C_6H_5\\ >S \\ S.C(CH_3).C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Man leitet, unter Kühlung, H_2S und HCl-Gas in die Lösung von 20 g Acetophenon in 150 ccm Alkohol ein, bis zur Sättigung mit HCl-Gas, leitet dann noch 12—15 Stunden H_2S ein und filtrirt die nach 12 Stunden ausgeschiedenen Krystalle ab, während das mitgebildete Anhydrotriacetophenondisulfid in der Mutterlauge bleibt (BAUMANN, FROMM, *B.* 28, 898). Aus Thioacetophenon und alkoholischer HCl, unter Kühlung (B., F.). — Nadeln (aus Alkohol); glänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen, in H_2S, Thioacetophenon, und 2,4- und 2,5-Diphenylthiophen.

Anhydrotriacetophenondisulfid $C_{24}H_{22}S_2 = CH_3.C(C_6H_5)\left<\begin{matrix}S \qquad C(CH_3).C_6H_5\\ S.C(C_6H_5):CH\end{matrix}\right.$. *B.* Entsteht, neben Trithioacetophenon (s. d.) u. A., beim Einleiten von H_2S und HCl-Gas in die alkoholische Lösung von Acetophenon (BAUMANN, FROMM, *B.* 28, 904). Scheidet sich aus, beim Stehen der Mutterlauge, von der Darstellung des Trithioacetophenons. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 107—108° unter Blaufärbung. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aceton, etwas schwerer in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen auf 180°, in H_2S, Thioacetophenon und 2,4-Diphenylthiophen.

Diäthylsulfonmethylphenylsulfon $C_{12}H_{18}S_2O_4 = C_6H_5.C(CH_3)(SO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzylidendiäthylsulfon $C_6H_5.CH(SO_2.C_2H_5)_2$, Natriumäthylat und CH_3J (FROMM, *A.* 253, 155). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 100—101°.

Methylphenylmethylendithioglykolsäure $C_{12}H_{14}S_2O_4 = C_6H_5.C(CH_3)(S.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Thioglykolsäure und Acetophenon (BONGHARTZ, *B.* 21, 483). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 135—136°.

Acetophenonsulfonsäure $C_8H_8SO_4 = CH_3.CO.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Beim allmählichen Eingiefsen von 1 g Acetophenon auf 4 g abgekühlte Pyroschwefelsäure (KREKELER, *B.* 19, 2626). Man erwärmt schliefslich $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 150°). Sehr leicht löslich in Wasser.

1^2-Selencyanacetophenon $C_9H_7NSeO = C_6H_5.CO.CH_2.SeCN$. *B.* Aus 1^2-Bromacetophenon und KSeCN (gelöst in Alkohol) (G. HOFMANN, *A.* 250, 298). — Krystalle (aus

Alkohol). Schmelzp.: 85°. Unlöslich in Alkalien. Konzentrirte Salzsäure spaltet Selen ab. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Benzaldehyd und Selenzink.

Acetophenin $C_{23}H_{17}N$. *B.* 10 g Acetophenon werden mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, dann mit wenig P_2O_5 versetzt, zum Kochen erhitzt und 20 Minuten lang, unter fortwährendem Einleiten von Ammoniak, im Kochen erhalten. Nach dem Erkalten leitet man wieder NH_3 ein, setzt P_2O_5 zu, kocht u. s. w. Das Produkt wird destillirt und dem Destillat, durch koncentrirte Salzsäure, das Acetophenin entzogen. Hierbei bleibt Triphenylbenzol ungelöst zurück (ENGLER, HEINE, *B.* 6, 638; RIEHM, *A.* 238, 27). $3C_8H_8O + NH_3 = C_{23}H_{17}N + 3H_2O + CH_4$. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Destillirt unzersetzt über glühendem Natronkalk. Wird von Chromsäure nicht angegriffen. Schwache Base. — Das salzsaure Salz bildet feine, tafelförmige Kryställchen, die durch Wasser in HCl und die freie Base zerfallen. — $(C_{23}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelbes Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser (R.).

Beim Auflösen von Acetophenin in rauchender Salpetersäure entsteht **Trinitroacetophenin** $C_{24}H_{16}(NO_2)_3N$, das (aus Aether) in feinen, gelblichen Nadeln krystallisirt (E., H.).

Dimethylbenzylidenäthylendiamin $C_{18}H_{20}N_2 = [C_6H_5.C(CH_3):N]_2.C_2H_4$. *B.* Aus Acetophenon und Aethylendiamin bei 120° (MASON, *B.* 20, 273). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 103—105°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Wird durch Säuren sofort zerlegt.

Methylphenylmethylenhydrazin $C_8H_{10}N_2 = NH_2.N:C(CH_3).C_6H_5$. *B.* Bei dreitägigem Erwärmen auf dem Wasserbade von (10 g) Acetophenon mit (8 g) Hydrazinhydrat und einigen Stücken BaO (CURTIUS, PFLUG, *J. pr.* [2] 44, 540). — Flüssig. Siedep.: 255°. Zersetzt sich rasch an feuchter Luft in Hydrazinhydrat und Bismethylphenylazimethylen. Benzaldehyd erzeugt Methyldiphenylazimethylen. Mit Acetophenon entsteht Bismethylphenylazimethylen.

Acetophenondimethylhydrazin $C_{10}H_{14}N_2 = (CH_3)_2N_2.C(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und Dimethylhydrazin bei 100° (REISENEGGER, *B.* 16, 663). — Flüssig. Siedep.: 165° bei 190 mm. Wird von Säuren in Acetophenon und Dimethylhydrazin gespalten.

Acetophenonglykolylhydrazid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = OH.CH_2.CO.NH.N:C(CH_3).C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen auf 130° von Acetophenon mit Glykolylhydrazid (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 368). — Krystalle (aus Alkohol).

Acetophenonsuccinylhydrazin $C_{20}H_{22}N_4O_2 = C_6H_5.C(CH_3):N.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.N:(CH_3)C.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) Succinylhydrazid mit (1 Mol.) Acetophenon, suspendirt in Wasser (SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 192). — Pulver. Schmelzp.: 238°. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol.

Methyldiphenylazimethylen $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_5.C(CH_3):N.N:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Methylphenylmethylenhydrazin und Benzaldehyd (CURTIUS, PFLUG, *J. pr.* [2] 44, 542). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Bismethylphenylazimethylen $C_{16}H_{16}N_2 = CH_3.C(C_6H_5):N.N:C(CH_3).C_6H_5$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von 5 g Acetophenon mit 1,5 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 167). Entsteht, neben Methylphenylmethylenhydrazin, beim Erwärmen von Acetophenon mit N_2H_4 (und BaO) auf dem Wasserbade (CURTIUS, PFLUG, *J. pr.* [2] 44, 540). Aus Methylphenylmethylenhydrazin und Acetophenon (C., PF.). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Acetophenonbenzoylhydrazin $C_{15}H_{14}N_2O = C_6H_5.C(CH_3):N.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Acetophenon mit (1 Mol.) Benzoylhydrazin (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 306). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol.

Ketazophenylglyoxal, eso-Diazoacetophenon $C_8H_6N_2O = C_6H_5.CO.CH\langle{N \atop N}$.

B. Beim Versetzen von salzsaurem 1²-Aminoacetophenon mit $NaNO_2$ (ANGELI, *G.* 23 [2] 349). — Grofse, gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 50° (ANGELI, RIMINI, *G.* 25 [2] 495). Explodirt heftig bei raschem Erhitzen. Ziemlich beständig gegen Alkalien. Konc. HBr erzeugt sofort 1²-Bromacetophenon und Stickstoff.

Hydroxylaminderivate des Acetophenons. **Methylphenylketoxim** $C_8H_9NO = CH_3.C(NHO).C_6H_5$. *B.* Bei 24stündigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Acetophenon mit (1 Mol.) Hydroxylamin (JANNY, *B.* 15, 2781). Man verdunstet die Lösung, hebt das ausgeschiedene Oel ab und krystallisirt es aus heifsem Wasser um (das in der ursprünglichen Lösung verbleibende Methylphenylketoxim gewinnt man durch

Ausschütteln mit Aether). Beim Behandeln von Methyldesoxybenzoïn mit salpetriger Säure (Ney, *B.* 21, 2448). $C_6H_5.CO.CH(CH_3).C_6H_5 + HNO_2 = C_8H_9NO + C_6H_5.CO_2H$. — Seideglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 59°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Destillirt unter bedeutender Zersetzung. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton, Benzol und Ligroïn. Wandelt sich, bei mehrtägigem Stehen mit salzsäurehaltiger Essigsäure, in Acetanilid um (Beckmann, *B.* 20, 2581). Rascher erfolgt diese Umwandlung bei 100°. Sie erfolgt auch beim Erhitzen mit 10 Thln. Acetylchlorid auf 100° (B.). Beim Einleiten von NO_2 in die Lösung in absol. Aether entsteht Methylphenyldinitromethan $C_6H_5.C(NO_2)_2.CH_3$ (Scholl, *B.* 23, 3495).

Aethyläther $C_{10}H_{13}NO = CH_3.C(C_6H_5):N.O.C_2H_5$. Oel. Siedep.: 200—202° bei 43 mm; spec. Gew. = 0,9997 bei 20°/4° (Trapesonzjanz, *B.* 26, 1427). Brechungsquotient $n_D = 1{,}5298$ (Tr., *B.* 26, 1433).

Acetat $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3.C(NO.C_2H_3O).C_6H_5$. *B.* Aus Methylphenylketoxim und Acetylchlorid (Rattner, *B.* 20, 506) oder Essigsäureanhydrid (bei 100°) Beckmann, *B.* 20, 2584). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 53° (Rattner); 55° (Beckmann).

Carbanilidoacetophenonoxim $C_{15}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C(C_6H_5)N.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Acetophenon und Phenylcarbonimid (Goldschmidt, *B.* 22, 3103). — Nädelchen. Schmelzpunkt: 126°.

Phenylglyoxim $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OH)CH:N.OH$. *B.* Aus 1^2-Brom- (Strassmann, *B.* 22, 419) oder $1^2,1^2$-Dibromacetophenon und alkalischer Hydroxylaminlösung (Schramm, *B.* 16, 2186). 1. Antiphenylamphiglyoxim $\begin{array}{cc} C_6H_5.C & CH \\ \ddot{N}OH & \ddot{N}.OH \end{array}$. *B.* Man lässt (1 Mol.) Natriumisonitrosoacetophenon mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$ und (1 Mol.) NaOH in wässeriger Lösung mehrere Stunden lang stehen und fällt dann durch Essigsäure (Russanow, *B.* 24, 3501). Der Niederschlag wird mit $CHCl_3$ gewaschen und aus Aether umkrystallisirt. Man kocht rohes 1^2-Nitrosoacetophenonnatrium, gelöst in Wasser, mit (etwas über 1 Mol.) $NH_3O.HCl$ (Scholl, *B.* 23, 3503). — Schmelzp.: 162° (Str.); 168° (R.). Löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in $CHCl_3$, unlöslich in Benzol und Ligroïn. Liefert mit NO_2 das Hyperoxyd $C_8H_6N_2O_2$. Geht, beim Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung, in die isomere Form über. Beim Stehen mit Sodalösung oder bei der Destillation mit Wasser entsteht Phenylazoxazol $C_8H_6N_2O$. — $Ag.C_8H_7N_2O_2$. Käsiger, weifslichgelber Niederschlag.

Diacetylderivat $C_{12}H_{12}N_2O_4 = C_8H_6(N.O.C_2H_3O)_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 92° (Russanow). Schwer löslich in Aether. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Phenylazoxazol. Natronlauge erzeugt rasch Benzoylcyanidoxim.

2. Phenylantiglyoxim $\begin{array}{c} C_6H_5.C.C \\ HO.\ddot{N}\ddot{N}.OH \end{array}$. *B.* Das Hydrochlorid fällt aus beim Einleiten von HCl-Gas in die Lösung von Antiphenylamphiglyoxim in absol. Aether (Russanow, *B.* 24, 3502). Aus Isonitrosoacetophenon, gelöst in verd. Alkohol, und $NH_3O.HCl$ (R.). — Schmelzp.: 180°. Geht, beim Behandeln mit Lösungsmitteln (aufser Aether), in Antiphenylamphiglyoxim über. Liefert dieselben Derivate wie dieses. — Das Hydrochlorid verliert, an feuchter Luft, rasch alle HCl.

Phenylazoxazol, Phenylfurazan $C_8H_6N_2O = C_6H_5.C\langle\begin{array}{l} CH:N \\ N\ .\ \dot{O} \end{array}$. *B.* Man fällt die alkalische Lösung von Phenylglyoxim mit CO_2 und extrahirt den Niederschlag mit $CHCl_3$. Eine weitere Portion von Phenylazoxazol erhält man, wenn man den in $CHCl_3$ unlöslichen Rückstand in möglichst wenig Essigsäureanhydrid löst und die Lösung so lange mit Natron versetzt, bis alles erstarrt (Russanow, *B.* 24, 3503). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 36°. Verflüchtigt sich rasch, schon an der Luft. Wird von Alkalien in Benzoylcyanidoxim $C_6H_5.C(:N.OH).CN$ übergeführt. Unzersetzt löslich in Vitriolöl.

Phenylglyoximhyperoxyd $C_8H_6N_2O_2 = \begin{array}{c} C_6H_5.C:N.O \\ HC:N.\dot{O} \end{array}$. *B.* Beim Eintragen von 1,6 g NO_2 in die Lösung von 5 g Phenylglyoxim in 100 ccm absol. Aether (Scholl, *B.* 23, 3503). — Krystalle. Schmilzt bei 89—95° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Beim Kochen mit Wasser (und auch schon mit Alkohol) entweicht Benzaldehyd. Konz. Salzsäure spaltet bei 100° Hydroxylamin ab. Wird durch Alkalien leicht zersetzt.

m-Nitromethylphenylacetoxim $C_8H_8N_2O_3 = CH_3.C(N.OH).C_6H_4(NO_2)$. *B.* Bei 24stündigem Stehen eines Gemisches aus Hydroxylaminlösung, m-Nitroacetophenon und Alkohol (Gabriel, *B.* 15, 3063). — *D.* Wie bei o-Nitrobenzaldoxim (S. 46). — Feine, verfilzte Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 131—132°. Leicht löslich in

Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, mäſsig in kaltem Benzol, wenig in kaltem Ligroïn und CS_2.

Methyläther $C_9H_{10}N_2O_3 = CH_3.C(NO.CH_3).C_6H_4(NO_2)$. *D.* Aus Nitromethylphenylacetoxim, KOH und CH_3J (GABRIEL). — Nadeln. Schmelzp.: 63—64°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Eisessig, mäſsig in kaltem Alkohol und Ligroïn.

Aminoacetophenonoxim $C_8H_{10}N_2O = NH_2.C_6H_4.C(:N.OH).CH_3$. a. o-Aminoderivat. Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 109° (AUWERS, MEYENBURG, *B.* 24, 2374). Sublimirt in feinen Nädelchen. Leicht löslich in heiſsem Wasser, in Akohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. Beim Stehen mit einem mit HCl-Gas gesättigten Gemisch aus Eisessig und Essigsäureanhydrid entsteht Iz-1-Acetyl-3-Methylisindazol $C_8H_7N.N.C_2H_3O$.

Monoacetylderivat $C_{10}H_{12}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C(:N.OH).CH_3$. *B.* Bei 4- bis 5stündigem Erhitzen auf 100° von (2 g) Acet-o-Aminoacetophenon mit (3 g) $NH_3O.HCl$ und (2 g) KOH, gelöst in verd. Alkohol (AUWERS, MEYENBURG, *B.* 24, 2378). — Nadeln (aus Wasser). Tafeln aus Aether. Schmelzp.: 149—150°.

Diacetylderivat $C_{12}H_{14}N_2O_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C(:N.O.C_2H_3O).CH_3$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 127° (AUWERS, MEYENBURG).

b. p-Aminoderivat. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—148° (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 512).

Phenacylsulfiddioxim $[C_6H_5.C(N.OH).CH_2]_2S$ s. S. 129.

Oxyacetophenon $C_8H_8O_2$. a. Benzoylcarbinol, Acetophenonalkohol, Aethanoylolphen $C_6H_5.CO.CH_2.OH$. *B.* Bei der Oxydation von Phenylglykol $C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH)$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) ZINCKE, *A.* 216, 307). Aus 1^2-Chloracetophenon und alkoholischem Kaliumacetat entsteht das Acetat $C_8H_7O_2.C_2H_3O$, das man durch Alkalien verseift, oder man erhitzt $C_6H_5.CO.CH_2Cl$ mit Soda oder mit Bleioxydhydrat (GRAEBE, *B.* 4, 35). — *D.* Man kocht 1^2-Bromacetophenon mit alkoholischem Kaliumacetat (HUNNIUS, *B.* 10, 2010) und verseift das gebildete Acetat durch zweistündiges Kochen mit (50 Thln.) Wasser und $BaCO_3$ (O. FISCHER, BUSCH, *B.* 24, 2680). Das freie Benzoylcarbinol wird aus Ligroïn umkrystallisirt (PLÖCHL, BLÜMLEIN, *B.* 16, 1292). — Krystallisirt, aus heiſsem Wasser oder verdünntem Alkohol, in groſsen Blättchen, die Krystallwasser enthalten und bei 73—74° schmelzen. Aus Aether werden wasserfreie, sechsseitige Tafeln erhalten, die bei 85,5—86° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, weniger leicht in Ligroïn oder heiſsem Wasser. Nicht unzersetzt flüchtig; beim Erhitzen wird Bittermandelöl gebildet. Auch beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge wird Bittermandelöl gebildet. Mit HCl-haltigem Holzgeist entsteht Bismethylbenzoylcarbinol $C_{18}H_{20}O_4$. Reduzirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung; dabei wird Bittermandelöl gebildet. Scheidet, mit Kupfersulfat und Natronlauge zusammengebracht, schon in der Kälte Cu_2O aus und erzeugt Mandelsäure, neben etwas Benzoësäure und Benzoylameisensäure (ZINCKE, BREUER, *B.* 13, 636). Verbindet sich mit Alkalidisulfiten. Verbindet sich mit Blausäure zum Nitril der Atroglycerinsäure $C_9H_{10}O_4$ und mit Hydroxylamin zu Isonitrosobenzylcarbinol.

Bismethylbenzoylcarbinol $C_{18}H_{20}O_4 = \begin{array}{l} CH_2.O-C(C_6H_5).OCH_3 \\ \;|\qquad\quad | \\ CH_3O.C(C_6H_5).OCH_2 \end{array}$. *B.* Bei eintägigem Stehen von (1 Thl.) Benzoylcarbinol, gelöst in (10 Thln.) Holzgeist (1 % HCl enthaltend) (E. FISCHER, *B.* 28, 1161). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 201° (kor.). Löslich in ca. 150 Thln. kochendem Holzgeist, unlöslich in Wasser. Wird von Phenylhydrazin bei 100° nicht verändert.

Bis-Aethylbenzoylcarbinol $C_{20}H_{24}O_4$. Feine Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—192° (FRITZ, *B.* 28, 3032). Löslich in ca. 150 Thln. heiſsem Alkohol oder Aether, und in ca. 15 Thln. heiſsem Benzol.

Phenyläther $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_5$. *D.* Durch Kochen einer alkalischen Phenollösung mit 1^2-Bromacetophenon (MÖHLAU, *B.* 15, 2498). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°. Destillirt unter geringer Zersetzung; mit Wasserdämpfen flüchtig. Etwas löslich in heiſsem Wasser, leicht in Alkohol. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Benzoësäure.

Oxim $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).CH_2.OC_6H_5$. Feine, trikline (?) Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 113—114° (FRITZ, *B.* 28, 3030). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in verd. Alkalien.

Nitrophenyläther $C_{14}H_{11}NO_4 = C_6H_5.CO.CH_2.O.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Nitroderivat. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 68° von o-Nitrophenolkalium mit 1^2-Brom-

acetophenon (LELLMANN, DONNER, *B.* 23, 172). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Salzsaures $SnCl_2$ erzeugt Phen-α-Phenylpazoxin $C_{14}H_{11}NO$.

b. p-Nitroderivat. Gelbliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144° (MÖHLAU). Nicht destillirbar. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, p-Nitrophenol und Benzoësäure.

β-Naphtyläther $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.OC_{10}H_7$. *B.* Beim Eintragen, unter gelindem Erwärmen, von 9 g gepulvertem β-Naphtolnatrium in die Lösung von 10 g 1[2]-Bromacetophenon in 50 ccm alsol. Alkohol (FRITZ, *B.* 28, 3031). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 104—106°. Löslich in ca. 5 Thln. heifsem Alkohol und in ca. 15 Thln. warmem Aether.

Oxim $C_{18}H_{15}NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).CH_2.OC_{10}H_7$. Kurze Säulen (aus warmem Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 144—145° (FRITZ). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

4-Phenacyleugenol, Eugenolacetophenon $C_{18}H_{18}O_3$. a. Eugenolderivat $CH_2:CH.CH_2.C_6H_3(OCH_3).O.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) alkoholischem Kali in eine erwärmte alkoholische Lösung von (1 Mol.) Eugenol und (1 Mol.) 1[2]-Bromacetophenon (EINHORN, HOFE, *B.* 27, 2461). — Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 47,5°. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Eugenol und Benzoësäure.

Oxim $C_{18}H_{19}NO_3 = C_3H_5.C_6H_3(OCH_3).O.CH_2.C(N.OH).C_6H_5$. Schmelzp.: 81—82° (EINHORN, HOFE, *B.* 27, 2462).

b. Isoeugenolderivat $CH_3.CH:CH.C_6H_3(OCH_3).O.CH_2.CO.C_6H_5$. Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 83° (E., H.). Polymerisirt sich beim Kochen mit konc. HCl.

Oxim $C_{18}H_{19}NO_3 = CH_3O.C_9H_8.O.CH_2.C(N.OH).C_6H_5$. Glasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141—142° (E., H.).

Diisoeugenolacetophenon $(C_{18}H_{18}O_3)_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von Isoeugenolacetophenon, gelöst in Alkohol, mit konc. HCl (EINHORN, HOFE, *B.* 27, 2463). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 119—120°.

1[2]-Oxyacetophenonacetat $C_{10}H_{10}O_3 = C_8H_7O.C_2H_3O_2$. Rhombische Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1883, 871) (aus Ligroïn). Schmelzp.: 49—49,5° (ZINCKE, *A.* 216, 308), 40° (HUNNIUS), 44° (GRAEBE). Siedep.: 270° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, weniger leicht in Benzol und Ligroïn.

Benzoat $C_{15}H_{12}O_3 = C_8H_7O_2.C_7H_5O$. Kleine Tafeln (aus heifsem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 117—117,5° (ZINCKE). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Phenacylvanillin, Acetophenonvanillin $C_{16}H_{14}O_4 = CHO.C_6H_3(OCH_3).O.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Acetophenonvanillinsäure, bei allmählichem Eintragen von 44,8 ccm $KMnO_4$-Lösung (von 5 %) in die Lösung von 2 g Isoeugenolacetophenon in 120 ccm Aceton (EINHORN, HOFE, *B.* 27, 2463). Beim Eintragen von alkoholischem Kali in (1 Mol.) Vanillin und (1 Mol.) 1[2]-Bromacetophenon, gelöst in Alkohol (E., H.). — Nädelchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 128°.

p-Nitrobenzoylcarbinol $C_8H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.OH$. *B.* Beim Kochen von 1[2]-Brom-p-Nitroacetophenon mit Natriumacetat und Eisessig (ENGLER, ZIELKE, *B.* 22, 204). — Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in heifsen Alkalien.

b. Aethanoylphenol(2), o-Acetylphenol $CH_3.CO.C_6H_4.OH$. *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen des Methyläthers (s. u.) mit konc. HCl auf 130° (TAHARA, *B.* 25, 1309). — Oel. Siedep.: 213° bei 717 mm. Mischbar mit Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von $FeCl_3$ violettroth gefärbt.

Methyläther $C_9H_{10}O_2 = CH_3.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Bei 10stündigem Kochen von o-Methoxylbenzoylessigsäureäthylester mit verd. Schwefelsäure (TAHARA, *B.* 25, 1308). — Oel. Siedep.: 240° bei 712 mm. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 86° (T.).

Aethyläther $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3.CO.C_6H_4.O.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben wenig o-Aethoxylphenylchlorakrylsäure, beim Kochen von Aethyläther-o-Cumarilsäure mit (20—30 Thln.) verd. HCl (FITTIG, CLAUS, *A.* 269, 10). $C_2H_5O.C_6H_4.C:C.CO_2H + H_2O = C_{10}H_{12}O_2 + CO_2$. Beim Kochen von o-Aethoxybenzoylessigester (dargestellt aus Salicylsäurediäthylester, Essigester und Natrium) mit verd. H_2SO_4 (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* 27, 3036). — Breite Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 38,5—39,5°; 43°. Siedep.: 243—244°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Mit Essigester und Natriumäthylat entsteht o-Aethoxybenzoylaceton.

Acetat $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3.CO.C_6H_4.O.C_2H_3O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89° (TAHARA, *B.* 25, 1310). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

c. Aethanoylphenol(3), m-Oxyacetophenon $CH_3.CO.C_6H_4.OH$. *B.* Aus salzsaurem m-Aminoacetophenon und KNO_2 (BIGINELLI, *G.* 24 [1] 440; BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* 27, 3042). — Nädelchen. Schmelzp.: 92—93° (B.), 96° (B., B., J.).

Methyläther $C_9H_{10}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 239—241° (B., B., J.). Mit Essigester und Natriumäthylat entsteht m-Methoxybenzoylaceton.

d. Aethanoylphenol(4), p-Acetylphenol $CH_3.CO.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Versetzen von salzsaurem p-Aminoacetophenon mit $NaNO_2$ und Kochen der Lösung, nach einiger Zeit (KLINGEL, *B.* 18, 2691). Man schüttelt das Produkt mit Aether aus. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 107°. Reichlich löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt.

Dasselbe Acetylphenol (?) entsteht bei einstündigem Kochen von 20 g Phenol mit 30 g Eisessig und 30 g $ZnCl_2$ (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 277). — Lange, prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 108°. Unlöslich in heifsem Wasser, löslich in heifser Salzsäure, reichlich löslich in Alkohol.

p-Acetylanisol $C_9H_{10}O_2 = CH_3.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus 20 g Anisol mit 25 g Acetylchlorid, verdünnt mit 150 ccm CS_2, und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1202; HOLLEMANN, *R.* 10, 215). Man versetzt das obige Rohprodukt mit dem doppelten Vol. Alkohol, wodurch gleichzeitig enstandenes Dimethoxyldiphenyläthylen gefällt wird. — Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 38—39°; Siedep.: 258°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Salpeterschwefelsäure erzeugt Dianisyldinitrosacyl.

Methyläther, Methylanisylketon $C_9H_{10}O_2 = CH_3.CO.C_6H_4.OCH_3$ (?). *D.* In einen mit trockenem Stickstoff gefüllten Kolben bringt man absoluten Aether, dann (1 Atom) Natrium und hierauf allmählich (1 Mol.) Anisaldehyd und dann CH_3J. Das Gemisch wird 8 Stunden lang, unter Druck, auf dem Wasserbade erwärmt und dann die filtrirte Flüssigkeit bei 100° abdestillirt. Den Rückstand schüttelt man mit Natriumdisulfitlösung, wäscht dann mit Wasser und fraktionnirt (OLIVERI, *G.* 13, 275). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 220—222°. Liefert mit nascirender Blausäure eine Verbindung, welche von Salzsäure oder alkoholischem Kali unter Abspaltung von Anissäure, zerlegt wird.

Dianisyldinitrosacyl $C_{18}H_{14}N_2O_6 = \begin{matrix} CH_3O.C_6H_4.CO.C:N.O \\ CH_3O.C_6H_4.CO.\dot{C}:N.\dot{O} \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von p-Acetylanisol in ein schwach erwärmtes Gemisch aus (10 Thln.) konc. Salpetersäure und (1 Thl.) Vitriolöl (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1202; HOLLEMANN, *R.* 10, 215). Entsteht auch beim Erwärmen von Isonitroacetylanisol $CH_3O.C_6H_4.CO.CH:N.OH$ mit konc. HNO_3 (HOLLEMANN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139°. Liefert mit Kali Anissäure. Beim Erwärmen mit Anilin entstehen Anissäureanilid und ein bei 185° schmelzender **Körper** $C_{16}H_{13}N_3O_3$ (HOLLEMANN, *R.* 11, 265). Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht s-Dianisoyläthan $C_{16}H_{12}O_2(OCH_3)_2$.

p-Acetylphenetol $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3.CO.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Aus Phenetol mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1205). — Sechsseitige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 36—37° (HOLLEMANN, *R.* 10, 219).

Isonitroso-p-Acetylphenoläthyläther, p-Aethoxybenzoylformoxim $C_{10}H_{11}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.CH:N.OH$. *B.* Aus p-Acetylphenetol, Natriumäthylat und Isoamylnitrit (SÖDERBAUM, *Privatmitth.*). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn.

Acetylderivat $C_{12}H_{15}NO_5 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.CH(OH).N(OH).C_2H_3O$. Nadeln (aus Aceton). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 136° (SÖDERBAUM). Schwer löslich in $CHCl_3$, Aether und Benzol. Beim Kochen mit Wasser entsteht p-Aethoxylphenylglyoxal.

Diäthoxyldiphenylendinitrosacyl $C_{20}H_{18}N_2O_6 = \begin{matrix} C_2H_5O.C_6H_4.CO.C:N.O \\ C_2H_5O.C_6H_4.CO.\dot{C}:N.\dot{O} \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von p-Acetylphenetol mit Salpeterschwefelsäure (HOLLEMANN, *R.* 10, 220). — Schmelzp.: 131°. Wird von Zinkstaub (und Essigsäure) in Diketon $C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_2H_4.CO.C_6H_5.OC_2H_5$ übergeführt.

3-Nitro-4-Oxyphenyl-1-Methylketon $C_8H_7NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CO.CH_3$. *B.* Entsteht, neben dem Methyläther, bei zweistündigem, gelindem Kochen von 21 g o-Nitroanisol und 12 g Acetylchlorid, gelöst in 50 g CS_2, mit 18 g $AlCl_3$ (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* 25, 3523). Man destillirt den CS_2 ab und behandelt den mit Wasser versetzten Rückstand mit Aether. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge bleibt der Methyläther im Aether gelöst. — Hellgelbe Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 130,5°. Verd. HNO_3 oxydirt zu m-Nitroanissäure.

Methyläther $C_9H_9NO_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO.CH_3$. *B.* Siehe 3-Nitro-4-Oxyphenyl-1-Methylketon (STOCKHAUSEN, GATTERMANN). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99,5°.

Dioxyacetophenon $C_8H_8O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CO.CH_3$.

a. **Aethanoylphendiol(2,4), Resacetophenon.** *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Resorcin mit 1,5 Thln. Eisessig und 1½ Thln. $ZnCl_2$ auf 150°; entsteht auch beim Erhitzen von Resorcin direkt mit $ZnCl_2$ (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 147). Das Produkt wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in Natron gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und aus verd. Salzsäure umkrystallisirt. Entsteht beim Schmelzen von β-Methylumbelliferon mit Kali (PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2123). $OH.C_6H_3\langle{}^{O\quad\quad CO}_{C(CH_3):CH} + 2H_2O = C_8H_8O_3 + CH_3.CO_2H$. — Rhombische Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 142°. Destillirt nicht unzersetzt. Die wässerige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid weinroth gefärbt. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Essigsäure und $ZnCl_2$ auf 170°, in Resaceteïn um.

Oxim $C_8H_9NO_3 = CH_3.C(N.OH).C_6H_3(OH)_2$. Gelblichgrüne Krystalle. Schmilzt bei 198—200° unter Zersetzung (WECHSLER, *M.* 15, 243).

Methyläther, Päonol $C_9H_{10}O_3 = CH_3.CO.C_6H_3(OH).OCH_3$. *V.* In der Wurzelrinde von *Paeonia Moutan* (China, Japan) (NAGAI, *B.* 24, 2847). — *B.* Bei 6stündigem Kochen von Resacetophenon mit CH_3J, KOH und Holzgeist (TAHARA, *B.* 24, 2460). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 50°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelrothviolett gefärbt. Beim Kochen mit zwei Thln. Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht Dehydrodiacetylpäonol.

Paönolketoxim $C_9H_{11}NO_3 = CH_3.C(N.OH).C_6H_3(OH).OCH_3$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Wasser und Ligroïn (TIEMANN, *B.* 24, 2855).

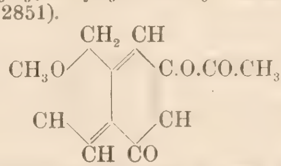
Der **Dimethyläther** krystallisirt in glänzenden Blättchen, die bei 40° schmelzen (TAHARA, *B.* 24, 2461).

Monoäthyläther $C_{10}H_{12}O_3 = C_8H_7O_3.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem Diäthyläther, aus Resacetophenon, alkoholischem Kali und C_2H_5J bei 100° (GREGOR, *M.* 15, 438; KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* 28, 2306). Man extrahirt mit verd. Natronlauge. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Kalilauge. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (+ Natronlauge) entsteht Aethyläther-β-Resorcylsäure.

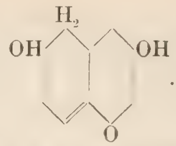
Diäthyläther $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_3.CO.CH_3.(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Resorcindiäthyläther mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1207). Entsteht neben dem Monoäthyläther aus Resacetophenon, alkoholischem Kali und C_2H_5J (WECHSLER, *M.* 15, 244). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 67—68° (G., E., M.); 70° (GREGOR, *M.* 15, 438); 74—75° (KOSTANECKI, TAMBOR). Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht 2,4-Diäthylätherphendioläthylonsäure $(C_2H_5O)_2.C_6H_3.CO.CO_2H$. — Das **Oxim** schmilzt bei 122° (CLAUS, HUTH, *J. pr.* [2] 53, 42).

Resacetophenonacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_7(C_2H_3O)O_3$. Feine Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 72°; Siedep.: 303° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 147; MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 276).

Päonolacetat $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3.CO.C_6H_3(O.C_2H_3O).OCH_3$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 46,5° (NAGAI, *B.* 24, 2851).

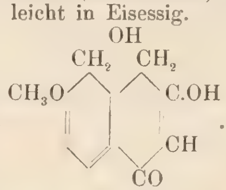
Dehydrodiacetylpäonol $C_{13}H_{12}O_4 =$  . *B.* Bei 16stündigem Kochen von (20 g) Päonol mit (40 g) Essigsäureanhydrid und (20 g) entwässertem Natriumacetat (NAGAI, *B.* 25, 1284). Man gießt in warmes Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Essigsäure (von 18 %) um. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in heißem Benzol, leicht in $CHCl_3$. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht zunächst Hydroxyacetylpäonol und Essigsäure. Beim Erhitzen mit HCl auf 160° entsteht Dehydroacetylresacetophenon.

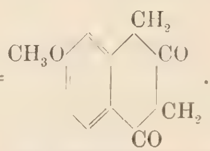
Bromdehydroacetylpäonol $C_{11}H_9BrO_3$. *B.* Aus Dehydroacetylpäonol und Brom, beide gelöst in Aether (TAHARA, *B.* 25, 1300). — Feine, gelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 175—177°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether und Benzol. Wird von Kalilauge in Dehydroacetylpäonol zurückverwandelt.

Dehydroacetylresacetophenon $C_{10}H_8O_3$ =  . *B.* Bei 15 Minuten langem Kochen von Dehydrodiacetylresacetophenon (s. u.) mit Sodalösung (TAHARA, *B.* 25, 1302). Bei 5stündigem Erhitzen auf 160° von Dehydrodiacetylpäonol mit HCl (TAHARA). — Kurze, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 250°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether. Löst sich in Natron und Soda. Wird durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali in Resacetophenon und Essigsäure gespalten.

Dehydrodiacetylresacetophenon $C_{12}H_{10}O_4 = OH.C_6H_4.C_4H_2O_2.C_2H_3O$. *B.* Man läfst Acetyldehydrodiacetylresacetophenon (s. u.) längere Zeit mit NH_3 stehen und säuert dann mit Essigsäure an (TAHARA, *B.* 25, 1302). — Seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Löst sich in Soda.

Acetyldehydrodiacetylresacetophenon $C_{14}H_{12}O_5 = C_{10}H_6O(O.C_2H_3O)_2$. *B.* Beim Kochen von 10 g Resacetonphenon mit (20 g) Essigsäureanhydrid und (10 g) entwässertem Natriumacetat (TAHARA, *B.* 25, 1301). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether, leicht in Eisessig.

Hydroxyacetylpäonol $C_{11}H_{12}O_4$ =  . *B.* Bei kurzem Erwärmen von (6 g) Dehydrodiacetylpäonol (s. u.) mit (3 g) Kali und Alkohol (NAGAI, *B.* 25, 1285). Man fällt durch HCl. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp: 68°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht, unter Zersetzung, in heifsem Wasser. Mischbar mit Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Beim Kochen mit verd. HCl entsteht Dehydroacetylpäonol. Das Kaliumsalz giebt mit CH_3J Dehydroacetylisomethylpäonol $C_{12}H_{12}O_3$.

Dehydroacetylpäonol $C_{11}H_{10}O_3$ =  . *B.* Beim Kochen von Hydroxyacetylpäonol mit verd. HCl oder von Dehydrodiacetylpäonol mit Soda (NAGAI, *B.* 25, 1287). — Prismen. Schmelzp.: 113°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Dibromresacetophenon $C_8H_6Br_2O_3$. *B.* Aus Resacetophenon und Brom in essigsaurer Lösung (WECHSLER, *M.* 15, 242). — Schmelzp.: 173—174°.

Nitroresacetophenon $C_8H_7NO_5 = (OH)_2.C_6H_2(NO_2).CO.CH_3$. *D.* Durch Uebergiefsen von 1 Thl. Resacetophenon mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (NENCKI, SIEBER). — Lange, gelbliche Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 142°.

Aminoresacetophenon $C_8H_9NO_3 = (OH)_2.C_6H_2(NH_2).CO.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Nitroresacetophenon mit Zinn und Salzsäure (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 537). — $C_8H_9NO_3.HCl$. Glänzende Prismen. Oxydirt sich leicht an der Luft.

Resaceteïn $C_{16}H_{12}O_4$. *B.* Beim Erhitzen von Resacetophenon mit Essigsäure und $ZnCl_2$ (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 54). — *D.* Man kocht 1 Thl. Resorcin mit 2 Thln. Eisessig und 3 Thln. $ZnCl_2$ $1\frac{1}{2}$—$2\frac{1}{2}$ Stunden lang am Kühler, bringt die Schmelze in viel Wasser, löst das gefällte Harz in warmem Alkohol und filtrirt die Lösung in viel Wasser, das mit HCl angesäuert ist. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit NH_3, bis es nur noch schwach sauer reagirt, und kocht den gefällten Niederschlag so oft mit Alkohol aus, bis der ungelöste Antheil sich in NH_3 mit rein rosarother Farbe löst, und die stark verdünnte, alkalische Lösung nicht mehr fluorescirt. Hierdurch wird dem Resaceteïn das Acetfluoresceïn entzogen; das Resaceteïn wird endlich in wässerigem Ammoniak warm gelöst. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung von Resaceteïn, an der Luft, scheiden sich ammoniakhaltige, rothe Nadeln ab. — Das freie Resaceteïn ist ein rothes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Salzsäure und Essigsäure; löslich in Alkalien mit

rother Farbe. Die Lösung in Natron oder Soda zersetzt sich bald. Brom liefert ein rothes Substitutionsprodukt; mit Zinkstaub und NH_3 entsteht ein gelbes, amorphes Reduktionsprodukt. — $C_{16}H_{12}O_4.HCl + 2H_2O$. Glänzende, rothe Prismen. — $(C_{16}H_{12}O_4)_2.H_2SO_4$ (bei 110°). Gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser. Aehnelt dem Phenaceteïn $C_{16}H_{12}O_2$ (s. Bd. II, S. 662).

Triacetat $C_{22}H_{18}O_7 = C_{16}H_9O_4(C_2H_3O)_3$. *D.* Durch Kochen von Resaceteïn mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid (Rasinski, *J. pr.* [2] 26, 58). — Rothe, goldglänzende Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 229°.

Resacetophenonschwefelsäure $C_8H_8SO_6 = CH_3.CO.C_6H_3(OH)O.SO_3H$. *B.* Findet sich, neben Resacetophenonglykuronsäure, im Harn von Hunden, denen Resacetophenon eingegeben wurde (Nencki, *B.* 27, 2733). — $K.C_8H_7SO_6$. Nadeln.

Resacetophenonglykuronsäure $C_{14}H_{16}O_9 + H_2O$. Findet sich, neben Resacetophenonschwefelsäure, im Harn von mit Resacetophenon gefütterten Hunden (Nencki, *B.* 27, 2734). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 170°, unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Wird durch $FeCl_3$ tiefroth gefärbt. — $Cu.C_{14}H_{14}O_9 + H_2O$. Blassblaue Nadeln.

Acetfluoresceïn $C_{24}H_{18}O_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von Resorcin mit Essigsäure und $ZnCl_2$ (Nencki, Sieber). — *D.* Siehe Resaceteïn. Die alkoholischen Lösungen des Acetfluoresceïns werden mit etwas HCl versetzt und an der Luft verdunstet. Das ausgeschiedene Salz wird aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und durch NH_3 und Essigsäure zerlegt. — Braunrothe, mikroskopische Nadeln. Löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe; die stark verdünnten, alkalischen Lösungen fluoresciren grün. — $C_{24}H_{18}O_5.H_2SO_4$. Mikroskopische Prismen, sehr schwer löslich in Wasser.

b. Isoresacetophenon. *B.* Aus Resorcin-Diäthyläther, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (Claus, Huth, *J. pr.* [2] 53, 39). — Schmelzp.: 178°. — Das entsprechende **Oxim** schmilzt bei 223—225°, unter Zersetzung.

Monoäthyläther $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.CO.C_6H_3(OH).OC_2H_5$. *B.* Durch Zerlegung des entsprechenden Diäthyläthers (Cl., H.). — Schmelzp.: 108°.

Diäthyläther $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3.CO.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. Schmelzp.: 152°. — Das entsprechende Oxim schmilzt bei 240°, unter Zersetzung.

c. Aethanoylphendiol(2,5), Chinacetophenon. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Hydrochinon mit 1,5 Thln. Eisessig und $1^1/_2$ Thln. $ZnCl_2$ auf 140—145° (Nencki, Schmidt, *J. pr.* [2] 23, 546). Die Schmelze wird in Wasser eingetragen und der gebildete Niederschlag aus Wasser umkrystallisirt. — Schwach gelbgrüne, salmiakähnliche Krystalle. Schmelzp.: 202°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in Alkalien. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine bald verschwindende tiefblaue Färbung. Reducirt Fehling'sche Lösung. Liefert ein krystallisirtes Acetylderivat.

Oxim $C_8H_9NO_3 = (OH)_2.C_6H_3.C(N.OH).CH_3$. Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: 149—150° (Perkin, *Soc.* 67, 998).

Dehydroacetylchinacetophenon $C_{10}H_8O_3$. *B.* Aus Chinacetophenon bei 13stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Tahara, *B.* 25, 1303). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Aether. Leicht löslich in Alkalien.

d. Aethanoylphendiol(3,4), 3,4-Dioxyacetophenon. **Acetylbrenzkatechin** $C_8H_8O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CO.CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Chloracetylbrenzkatechin mit Zn und HCl (Dzerzgowski, *Ж.* 25, 157). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 116°. $FeCl_3$ erzeugt eine grüne Färbung.

3-Methyläther, Acetovanillon $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO.CH_3$. *B.* Entsteht, in geringer Menge, bei der Oxydation des Aceteugenols (Tiemann, *B.* 24, 2856). Bei der Destillation eines Gemenges aus vanillinsaurem und essigsaurem Calcium (Neitzel, *B.* 24, 2868). Man trägt 30—40 Thle. eines Gemisches aus gleichen Thln. $ZnCl_2$ und $AlCl_3$ in eine Lösung von (60 Thln.) Guajakol in 120 Thln. Eisessig ein und erhitzt dann $1^1/_2$ bis 2 Stunden auf 140—150° (Otto, *B.* 24, 2869). Bei 6stündigem Kochen von 10 g Scoparin mit 120 ccm Kalilauge (von 6 %) (Goldschmiedt, Hemmelmayr, *M.* 15, 338). — Lange Prismen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 115°. Siedep.: 295—300°; 233—235° bei 15—20 mm. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,5 Thle. Acetovanillon, 100 Thle. Alkohol von 90 % lösen bei 9° 7,66 Thle. (Neitzel, *B.* 24, 2863). Unlöslich in Ligroïn.

Salze: Neitzel, *B.* 24, 2864. — $Na.C_9H_9O_3$. Faserige Krystallmasse. $K.C_9H_9O_3$. — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. — $Cu(C_9H_9O_3)_2$. Gelblichgrüner Niederschlag.

Acetovanillonoxim schmilzt bei 95° (Neitzel, *B.* 24, 2867).

Dimethyläther, Acetoveratron $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO.CH_3$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 48—49°. Siedep.: 207° bei 15 mm (NEITZEL, *B.* 24, 2864). Unlöslich in Ligroïn.

3-Methyl-4-Aethyläther $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(OCH_3).CO.CH_3$. Grofse Nadeln (aus Alkohol von 40 %). Schmelzp.: 78° (NEITZEL). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Oxim $C_{11}H_{15}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_3(OCH_3).C(:N.OH).CH_3$. Glänzende Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 116—118° (NEITZEL).

4-Acetylacetovanillon $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_3(OCH_3).CO.CH_3$. Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 58° (NEITZEL, *B.* 24, 2865). Unlöslich in Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{12}H_{12}O_5 = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_3.CO.CH_3$. Tafeln (aus Essigsäure). Schmelzpunkt: 87° (Dz.).

4-Benzoylacetonvanillon $C_{16}H_{14}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(OCH_3).CO.CH_3$. Faserige Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 106° (NEITZEL). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dehydrodiacetovanillon $C_{18}H_{18}O_6$. *B.* Beim Erwärmen von Acetovanillon, gelöst in Wasser, mit $FeCl_3$ (NEITZEL, *B.* 24, 2868). — Krystallmasse. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Natronlauge.

Dimethylaminoacetylbrenzkatechin $C_{10}H_{13}NO_3 = (OH)_2.C_6H_3.CO.CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Chloracetylbrenzkatechin und (2 Mol.) Dimethylamin (DZERGOWSKI, *Ж.* 25, 277). — $C_{10}H_{13}NO_3.HCl$. Schmelzp.: 232°. — Oxalat $C_{10}H_{13}NO_3.C_2H_2O_4$. Schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, bei 235°.

Anilinoacetylbrenzkatechin $C_{14}H_{13}NO_3 = (OH)_2.C_6H_3.CO.CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von 50 g Chloracetylbrenzkatechin mit 52 g Anilin (DZERZGOWSKI, *Ж.* 25, 279). — Grüngelbe, flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Löslich in Alkohol. — $(C_{14}H_{13}NO_3)_2.H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 208° (Dz., *B.* 27, 1985).

Methylanilinoacetylbrenzkatechin $C_{15}H_{15}NO_3 = (OH)_2.C_6H_3.CO.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus 18 g Chloracetylbrenzkatechin, gelöst in Alkohol, und 22 g Methylanilin (DZERZGOWSKI, *Ж.* 25, 280). — Gelbgrüne Prismen. Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{15}NO_3.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 172°.

Dimethylanilinoacetylbrenzkatechinchlorid $C_{16}H_{18}NClO_3 = (OH)_2.C_6H_3.CO.CH_2.N(CH_3)_2(C_6H_5).Cl$. *B.* Aus 18 g Chloracetylbrenzkatechin, 12 g Dimethylanilin und 50 ccm absol. Alkohol (DZERZGOWSKI). — Prismen. Schmilzt nicht unzersetzt bei 162°.

Rhodanglykobrenzkatechin $C_9H_7NSO_3 = (OH_2).C_6H_3.CO.CH_2.S.CN$. *B.* Man erhitzt bis zum Kochen 20 g Chloracetobrenzkatechin, gelöst in 600 ccm Wasser, mit 80 g Rhodanammonium (DZIERZGOWSKI, *B.* 27, 1987). — Prismen. Schmelzp.: 147—150°. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol.

Acetopiperon, Paracumarhydrin $C_9H_8O_3 = CH_2\left\langle{O \atop O}\right\rangle C_6H_3.CO.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Paracotoïn mit Kalilauge (JOBST, HESSE, *A.* 199, 35). Bei der Oxydation von Protocoteïn mit $KMnO_4$ (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 24, 2989; 25, 1127). — Nach Cumarin riechende Blättchen. Schmelzp.: 87—88°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Piperonylsäure und Piperonylketonsäure $C_9H_6O_5$ oxydirt.

Chloracetylbrenzkatechin $C_8H_7ClO_3 + H_2O = (OH)_2.C_6H_3.CO.CH_2Cl + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Brenzkatechin mit 1 Mol. (1 Thl.) Chloressigsäure und (1 Thl.) $POCl_3$ auf dem Wasserbade (DZERZGOWSKI, *Ж.* 25, 154). Aus Brenzkatechin und Chloracetylchlorid bei 100° (D.). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Reagirt sauer. — $C_8H_7ClO_3.NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Citronengelbe, flache Prismen (D., *Ж.* 25, 276).

Diacetat $C_{12}H_{11}ClO_5 = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_3.CO.CH_2Cl$. Perlmutterglänzende Schuppen (aus wässeriger Essigsäure). Schmelzp.: 95° (Dz.).

Bromacetylbrenzkatechin $C_8H_7BrO_3 + H_2O = (OH)_2.C_6H_3.CO.CH_2Br + H_2O$. *B.* Aus Brenzkatechin, Bromessigsäure und $POCl_3$ (DZERZGOWSKI, *Ж.* 25, 159). — Nadeln. Schmelzp.: 167°.

Trioxyacetophenon $C_8H_8O_4$. 1. ***Gallacetophenon*** $(OH)_3.C_6H_2.CO.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit (1,5 Thln.) Essigsäure und (1,5 Thln.) $ZnCl_2$ auf 145—150° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 147, 538). — Perlmutterglänzende Blättchen.

Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $C_8H_8O_4.KHO$. *D.* Durch Fällen einer alkoholischen Gallacetophenonlösung mit alkoholischem Kali. — Nadeln. — **Pikrat** $2C_8H_8O_4.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 133° (GÖDIKE, *B.* 26, 3046).

Dimethyläther $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(OH).CO.CH_3$. *B.* Aus Gallacetophenon CH_3J und Natriumäthylat (PERKIN, *Soc.* 67, 997). — Nadeln. Schmelzp.: 77—78°.

Triacetat $C_{14}H_{14}O_7 = (C_2H_3O_2)_3.C_6H_2.CO.CH_3$. Schmelzp.: 85° (CRÉPIEUX, *Bl.* [3] 6, 159).

Oxim $C_8H_9NO_4 = (OH)_3.C_6H_2.C(N.OH).CH_3$. Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 162 bis 163° (PERKIN, *Soc.* 67, 997).

Acetat $C_{10}H_{11}NO_5 = C_8H_8NO_4.C_2H_3O$. *B.* Beim Aufkochen des Oxims mit Essigsäureanhydrid (P.). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt bei 165°, unter Zersetzung.

Gallochloracetophenon $C_8H_7ClO_4 = (OH)_3.C_6H_2.CO.CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen auf dem Wasserbade von 40 g Chloressigsäure mit 50 g Pyrogallol und 40 g $POCl_3$ (NENCKI, *Ж.* 25, 122). — Nadeln. Schmelzp.: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. Beim Kochen mit $CaCO_3$ (+ Wasser) entsteht das Anhydroglykopyrogallol $C_8H_6O_4$, das bei 224°, unter Zersetzung, schmilzt und sich leicht in heifsem Wasser löst. Beim Versetzen mit Benzaldehyd und Kalilauge entsteht Dioxyflavon $C_{15}H_{10}O_4$.

Dimethylaminoacetylpyrogallol $C_{10}H_{13}NO_4 = (OH)_3.C_6H_2.CO.CH_2.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Gallochloracetophenon und Dimethylamin (DZERZGOWSKI, *Ж.* 25, 278). — **Oxalat** $(C_{10}H_{13}NO_4)_2.C_2H_2O_4$. Prismen. Schmelzp.: 190°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Gallanilinoacetophenon $C_{14}H_{13}NO_4 = (OH)_3.C_6H_2.CO.CH_2.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Gallochloracetophenon mit Anilin (+ Alkohol) (NENCKI). — Blättchen. Schmelzpunkt: 132°.

Methylanilinoacetylpyrogallol $C_{15}H_{15}NO_4 = (OH)_3.C_6H_2.CO.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus Gallochloracetophenon und Methylanilin (DZERZGOWSKI, *Ж.* 25, 281) — Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol.

Dimethylanilinoacetylpyrogallolchlorid $C_{16}H_{18}NO_4Cl + H_2O = (OH)_3.C_6H_2.CO.CH_2.N(CH_3)_2.(C_6H_5).Cl + H_2O$. *B.* Aus Gallochloracetophenon und Dimethylanilin (DZERZGOWSKI). — Prismatische Nadeln.

p-Aminophenetolacetylpyrogallol $C_{16}H_{17}NO_5 = (OH)_3.C_6H_2.CO.CH_2.NH.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Aus Galloacetophenon und p-Aminophenoläthyläther (Dz.). — Braungelbe, flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 144°.

Sulfäthylacetophenon $C_{10}H_{12}SO = C_2H_5S.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 1 Thl. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 1 Thl. Thiophenoläthyläther, 1 Thl. Acetylchlorid und 2 Thln. CS_2 (AUWERS, BEGER, *B.* 27, 1738). — Atlasglänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 43,5°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Oxim $C_{10}H_{13}NOS = C_2H_5S.C_6H_4.C(N.OH).CH_3$. Lange, dünne Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91° (AUWERS, BEGER, *B.* 27, 1739). Leicht löslich in verdünnten, wässerigen Alkalien.

Rhodanglykopyrogallol $C_9H_7NSO_4 = (OH)_3.C_6H_2.CO.CH_2.S.CN$. *B.* Aus Chloracetopyrogallol und Rhodanammonium (DZIERZGOWSKI, *B.* 27, 1987). — Nadeln. Schmelzpunkt: 196°.

2. ***Fisetol, Aethanoylphentriol(1², 2², 4)*** $(OH)_2.C_6H_3.CO.CH_2.OH$. **Dimethyläther** $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_6O_2(OCH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Dimethylätherprotokatechusäure, beim Kochen von Fisetinmethyläther (1 Thl.) mit (10 Thln.) alkoholischem Kali (HERZIG, *M.* 12, 187). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 66—68°.

Fisetoldimethylätherphenylhydrazon $C_{16}H_{18}NO_3 = C_6H_5.N_2H:C_8H_6O_2(CH_3)_2$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 55—57° (HERZIG, SMOLUCHOWSKI, *M.* 14, 41).

Trimethyläther $C_{11}H_{14}O_4 = C_8H_5O(OCH_3)_3$. *B.* Aus dem Dimethyläther mit KOH und CH_3J (HERZIG). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62—63°.

Dimethyläthyläther $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3O)_2.C_8H_5O.OC_2H_5$. Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 60—62° (HERZIG).

Diäthyläther $C_{12}H_{16}O_4 = C_8H_6O_2(OC_2H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 42—44° (HERZIG). Sehr leicht löslich in Alkohol. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen Aethylätherresorcylglyoxylsäure $C_2H_5O.C_6H_3(OH).CO.CO_2H$ und Aethylätherresorcylsäure $C_2H_5O.C_6H_3(OH).CO_2H$.

Oxim $C_{12}H_{17}NO_4 = OH.N:C_8H_6O(OC_2H_5)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 105—107° (HERZIG, SMOLUCHOWSKI, *M.* 14, 41).

Triäthyläther $C_{14}H_{20}O_4 = C_8H_5O(OC_2H_5)_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 66—68° (Herzig).

2. Ketone $C_9H_{10}O$.

1. ***1¹-Propylonphen, Aethylphenylketon, Propiophenon*** $C_6H_5.CO.C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Zinkäthyl (in ätherischer Lösung) (Freund, *A.* 118, 20; Kalle, *A.* 119, 166). Beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Aethyljodid und Benzoylchlorid (Bechi, *B.* 12, 463). Bei der Destillation eines Gemenges von Calciumbenzoat und Calciumpropionat (Barry, *B.* 6, 1007). Bei der Oxydation von Aethylphenylcarbinol mit Chromsäuregemisch (Wagner, *Ж.* 16, 325). Beim Behandeln von 1¹-Nitropropylbenzol mit HNO_2 (M. Konowalow, *Ж.* 25, 537). — *D.* Man tröpfelt allmählich ein Gemisch aus 5 Thln. Propionylchlorid und 6 Thln. Benzol auf (in CS_2 vertheiltes) 5 Thle. $AlCl_3$ (Pampel, Schmidt, *B.* 19, 2896). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch zu grofsen Tafeln und schmilzt dann bei +18,5°; Siedep.: 215,5°; spec. Gew. = 1,009 bei 0° (Wagner). Schmelzp.: 21°; Siedep.: 218° (Morley, Green, *B.* 17, 3018). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Benzoësäure oxydirt (Popow, *A.* 161, 296). Liefert, bei der Reduktion durch Natriumamalgam, Aethylphenylcarbinol, Allylbenzol, Stilben, CO, CO_2 und CH_4 (Errera, *G.* 16, 321). Beim Behandeln eines Gemenges von Aethylphenylketon und Ameisenester mit Natrium entsteht Oxymethylenäthylphenylketon $C_{10}H_{10}O_2$.

Propylenäthylphenylketat $C_{12}H_{16}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_2H_5}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O.CH_2}{O.CH.CH_3}$. *B.* Beim Eintröpfeln von 80 g Benzoësäurechlorisopropylester in ein kochendes Gemisch aus 60 g Zinkäthyl und 100 g Toluol (Morley, Green, *B.* 17, 3016). $C_6H_5.CO.O.CH(CH_3).CH_2Cl + Zn(C_2H_5)_2$
$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_2H_5}\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{OZn.C_2H_5}{O.CH(CH_3).CH_2Cl} = ClZn.C_2H_5 + C_{12}H_{16}O_2$. Man giefst das Produkt in Wasser, säuert mit verdünnter H_2SO_4 an, erwärmt die abgehobene Toluollösung mit Kalilauge und destillirt sie, nach dem Entwässern, über KHO. — Flüssig. Siedep.: 235° (kor.); spec. Gew. = 0,988 bei 22°. Unlöslich in Wasser. Wird durch Natrium, Acetylchlorid oder Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Essigsäure und Benzoësäure. HJ bewirkt bei 200° Spaltung in Isopropyljodid und Aethylphenylketon. Zerfällt, beim Schütteln mit Vitriolöl, in Aethylphenylketon und Propylenglykol.

Aethylphenylketonoxim $C_9H_{11}NO = C_2H_5.C(N.OH).C_6H_5$ (Pampel, Schmidt, *B.* 19, 2896). Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52—53°; siedet, unter Zersetzung, an der Luft, bei 245—246°; siedet unzersetzt bei 165° bei 38 mm (Trapesonzjanz, *B.* 26, 1427).

ω-Bromäthylphenylketon $C_9H_9BrO = C_2H_4Br.CO.C_6H_5$. *B.* Man übergiefst allmählich und unter Durchleiten von CO_2 ein Gemisch aus 10 g Aethylphenylketon und 50 g CS_2 mit 12 g Brom, gelöst in 30 g CS_2 (Pampel, Schmidt, *B.* 19, 2897). — Dunkles Oel von heftigem Geruche. Liefert mit Anilin Anilinoäthylphenylketon.

Nitrosopropiophenon $C_9H_9NO_2 = C_6H_5.CO.C(N.OH).CH_3$. *B.* Aus Methylbenzoylessigester (Pechmann, Müller, *B.* 21, 2119). Aus Aethylphenylketon, Isoamylnitrit und etwas HCl (Claisen, Manasse, *B.* 22, 529). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113°. Destillirt in geringer Menge unzersetzt (Gudeman, *B.* 22, 562). Die Lösung in Alkalien ist intensiv gelb gefärbt. Liefert, in alkalischer Lösung, mit Natriumamalgam die Base $C_{18}H_{18}N_2O$. Wird von salzsaurem Zinnchlorür in NH_3O und Acetylbenzoyl $CH_3.CO.CO.C_6H_5$ zerlegt und ebenso bei der Destillation mit verdünnten Säuren.

Methylphenylglyoxim $C_9H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$. *B.* Aus Nitrosopropiophenon und $NH_3O.HCl$ (Gudeman, *B.* 22, 562. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 231—233°.

Base $C_{18}H_{18}N_2O$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitrosopropiophenon mit Natriumamalgam (Gudeman, *B.* 22, 563). — Gelbes Oel. Sehr unbeständig.

Nitroäthylphenylketon $C_9H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.C_2H_5$. *B.* Beim Auflösen von Aethylphenylketon in rauchender Salpetersäure entstehen zwei Mononitroderivate. In niedriger Temperatur bildet sich wesentlich das krystallisirte, bei höherer Temperatur das syrupartige Derivat (Barry, *B.* 6, 1007).

Das krystallisirte Nitroäthylphenylketon bildet prismatische Kryställchen. Schmelzp.: 100°.

Aminoäthylphenylketon $C_9H_{11}NO$. a. en-Derivat $C_6H_4(NH_2).CO.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von krystallisirtem Nitroäthylphenylketon in absolutem Alkohol mit Zinn und Salzsäure (Barry). — Syrup. — $(C_9H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

Anilinoäthylphenylketon $C_{15}H_{15}NO = NH(C_6H_5).C_2H_4.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Bromäthylphenylketon und Anilin (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2897). — Gelbe, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 38°. Giebt, mit Acetylchlorid, ein bei 103° schmelzendes **Acetylderivat.**

b. ex-Derivat $C_6H_5.CO.C_2H_4.NH_2$. *B.* Bei einstündigem Kochen von Propiophenonphtalamidsäure $C_6H_5.CO.C_2H_4.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$ (s. u.) mit konc. Salzsäure (SCHMIDT, *B.* 22, 3252). — Unbeständig. — $C_9H_{11}NO.HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Aether). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Ammoniak erzeugt Dimethyldiphenylaldin $C_{18}H_{16}N_2$ — Pikrat $C_9H_{11}NO.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 160°.

Phtalimidopropiophenon $C_{17}H_{13}NO_3 = C_6H_5.CO.C_2H_4.N:C_8H_4O_2$. *B.* Beim Erhitzen auf 160—170° gleicher Mol. Phtalimidkalium und ω-Brompropiophenon (SCHMIDT, *B.* 22, 3251). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol und heifsem Aether. Kali erzeugt Propiophenonphtalamidsäure.

Propiophenonphtalamidsäure $C_{17}H_{15}NO_4 = C_6H_5.CO.C_2H_4.NH.CO.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von Phtalimidopropiophenon mit Kalilauge (SCHMIDT, *B.* 22, 3252). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 140°. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Phtalimidopropiophenon. — $Ag.C_{17}H_{14}NO_4 + H_2O$. Niederschlag.

α-Cyanäthylphenylketon $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CN$ s. Iminobenzoylcyanäthyl $C_{10}H_{10}N_2$ (s. Basen $C_nH_{2n-10}N_2$).

Rhodanäthylphenylketon $C_{10}H_9NSO = CNS.C_2H_4.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Bromäthylphenylketon mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2897). — Flüssig.

1[1]-Propylonphenol(4), p-Propionylphenol $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5.CO.C_6H_4.OH$. *B.* Das Propionat entsteht aus Phenol und Propionylchlorid (PERKIN, *Soc.* 55, 547). Man erhitzt 1 Thl. Propionsäure mit 2 Thln. $ZnCl_2$ und 1,5 Thln. Phenol zum Kochen (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] 43, 86). — Nadeln oder kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 148°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 2896 Thln. und bei 100° in 30 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Schmelzen mit Kali entstehen p-Oxybenzoësäure und Phenol. Liefert mit Bromwasser ein **Dibromderivat** $C_9H_8Br_2O_2$ (Blättchen; Schmelzpunkt: 100°). Rauch. HNO_3 erzeugt **Dinitropropionylphenol** $C_9H_8(NO_2)_2O_2$ (Schmelzpunkt: 180°).

Acetat $C_{11}H_{12}O_3 = C_2H_5.CO.C_6H_4.O.C_2H_3O$. Schmelzp.: 62° (CRÉPIEUX, *Bl.* [3] 6, 160).

Methyläther, Aethylanisylketon, p-Propionylanisol $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Entsteht, neben Dimethoxyldiphenylpropylen, aus Anisol mit Propionylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1203). Man erwärmt (93 g) Anetholdibromid mit (14 g) Natrium, gelöst in (263 g) Holzgeist, 3 Stunden lang auf 100° und destillirt das Produkt mit Wasserdampf (WALLACH, POND, *B.* 28, 2715; HELL, HOLLENBERG, *B.* 29, 687). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 27°; Siedep.: 273—275°; 136—139° bei 12 mm. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Anissäure und eine Säure $C_9H_8O_4$. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Propionsäure.

Oxim $C_{10}H_{13}NO_2 = C_2H_5.C(NOH).C_6H_4.OCH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 67° (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH); 74° (WALLACH, POND).

Das **Semicarbazon** schmilzt bei 172—173° (WALLACH, POND).

p-Propionylphenetol $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5.CO.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Aus Phenetol mit Propionylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1205). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 30°.

Oxim $C_{11}H_{15}NO_2 = C_2H_5.C(NOH).C_6H_4.OC_2H_5$. Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 97° (G., E., M.).

Brompropylonphenolmethyläther $C_{10}H_{11}BrO_2$. a. 1[2]-**Bromderivat** $CH_3O.C_6H_4.CO.CHBr.CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Anetholdibromid mit CrO_3 (+ Eisessig) (HELL, GÜNTHERT, *J. pr.* [2] 52, 199). Man krystallisirt das Produkt aus Ligroïn um, wobei mitentstandenes Keton $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ sich zuerst abscheidet. Aus dem Methyläther $CH_3O.C_6H_4.CO.C_2H_5$ und Brom (HELL, HOLLENBERG, *B.* 29, 688). — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 68,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Beim Erhitzen mit überschüssigem, alkoholischem NH_3 entsteht die Verbindung $C_{10}H_{11}NO$.

Verbindung $C_{10}H_{11}NO = CH_3O.C_6H_4.CH.C.CH_3$ (?) (mit N-Brücke: $\overset{\diagdown N \diagup}{}$). *B.* Beim Erhitzen des Ketons $C_{10}H_{11}BrO_2$ (s. o.) mit überschüssigem, alkoholischem NH_3 (HELL, GÜNTHERT, *J. pr.* [2] 52, 201). — Gelbes Krystallpulver (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn.

b. 3-Bromderivat $CH_3O.C_6H_3Br.CO.C_2H_5$. *B.* Bei 2—3stündigem Kochen des Ketons $CH_3O.C_6H_3Br.CO.CHBr.CH_3$ (s. u.), gelöst in Alkohol, mit Zinkstaub (HELL, GÄRTTNER, *J. pr.* [2] 51, 428). Beim Zusammenbringen des Aethers $CH_3O.C_6H_3Br.C(OC_2H_5):CH.CH_3$ (erhalten durch Kochen von Bromanetholbromid mit überschüssigem Natriumäthylat) mit konc. HCl (HELL, HOLLENBERG, *B.* 29, 686). — Sehr feine, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100,5°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Brompropylonbromphenolmethyläther $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = CH_3.CHBr.CO.C_6H_3Br.OCH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Bromanetholdibromid mit CrO_3 (+ Eisessig) (HELL, GÄRTTNER, *J. pr.* [2] 51, 426; HELL, GÜNTHERT, *J. pr.* [2] 52, 197). Beim Bromiren von Propylonphenolmethyläther (HELL, HOLLENBERG, *B.* 29, 686). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Ligroïn, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Beim Kochen mit Chamäleonlösung entstehen 3-Bromanissäure und eine Säure $CH_3O.C_9H_6BrO_3$. Beim Kochen mit alkoholischem NH_3 entsteht eine kleine Menge einer bei 210—211° schmelzenden Verbindung $CH_3O.C_9H_7BrN$. Beim Kochen mit überschüssigem Anilin entsteht die Verbindung $C_{16}H_{16}BrNO_2$. Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub entsteht der Aether $CH_3O.C_6H_3Br.CO.CHBr.CH_3$.

Acetat $C_{12}H_{13}BrO_4 = CH_3O.C_6H_3Br.C_3H_4O_2.C_2H_3O$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat (HELL, *J. pr.* [2] 51, 429). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82,5—83°. Leicht löslich in Aether und Ligroïn.

Verbindung $C_{16}H_{16}BrNO_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ (s. o) mit überschüssigem Anilin (HELL, GÜNTHERT, *J. pr.* [2] 52, 197). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn.

Brompropylondibromphenolmethyläther $C_{10}H_9Br_3O_2$. a. 1²,3,5(?)-Tribromderivat $CH_3O.C_6H_2Br_2.CO.CHBr.CH_3$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 10 g Dibromanetholdibromid $CH_3O.C_6H_2Br.CHBr.CHBr.CH_3$ mit (2 Mol.) CrO_3, gelöst in Eisessig (HELL, GÜNTHERT, *J. pr.* [2] 52, 205). — Gelbes, amorphes Pulver (aus Aether + Alkohol) Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$, schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 180° entsteht eine Verbindung $C_{10}H_9Br_2NO$. Beim Kochen mit Anilin entsteht eine Verbindung $C_{28}H_{27}N_3O_2$ (oder $C_{50}H_{47}N_3O_4$?). Bei tagelangem Kochen mit $KMnO_4$ entsteht eine Säure $C_{10}H_8Br_2O_4$.

Verbindung $C_{10}H_9Br_2NO = CH_3O.C_6H_2Br_2.C\langle{}^{CH.CH_3}_{N}$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $C_{10}H_9Br_3O_2$ (s. o.) mit überschüssigem, alkoholischem NH_3 auf 180° (HELL, GÜNTHERT, *J. pr.* [2] 52, 207). — Amorph. Sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol u. s. w. Löslich in Vitriolöl.

Verbindung $C_{28}H_{27}N_3O_2 = CH_3O.C_6H_2(NH.C_6H_5)_2.CO.CH(CH_3).NH.C_6H_5$ (?). *B.* Beim Auflösen des Ketons $C_{10}H_9Br_3O_2$ in überschüssigem, siedendem Anilin (HELL, GÜNTHERT, *J. pr.* [2] 52, 207). — Bronzefarbene, glänzende Blättchen (aus siedendem Anilin). Löslich in Vitriolöl mit carmoisinrother Farbe.

b. 1²,1²,3(?)-Tribromderivat $CH_3O.C_6H_3Br.CO.CBr_2.CH_3$. *B.* Beim Bromiren von Propylonphenolmethyläther (HELL, HOLLENBERG, *B.* 29, 687). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103,5°.

c. 1²,1³,3-Derivat $CH_3O.C_6H_3Br.CO.CHBr.CH_2Br$. *B.* Beim Eintragen von 21,6 g CrO_3, gelöst in Eisessig, in mit Eisessig verriebenes Bromisoanetholdibromid (HELL, GAAB, *B.* 29, 346). Man erwärmt schliefslich auf 100° und giefst dann in 6—8 Thle. Wasser. — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 103,5°. Zerfällt, bei längerem Kochen mit $KMnO_4$-Lösung, in CO_2 und Bromanissäure. Beim Kochen mit Zinkstaub (und Alkohol) entsteht eine, bei 82—83° schmelzende Verbindung $CH_3O.C_9H_8BrO$. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 entsteht eine Verbindung $C_{20}H_{23}Br_2N_3O_4$. Mit Kaliacetat entsteht das **Diacetylderivat** $CH_3O.C_6H_3Br.CO.CH(OC_2H_3O).CH_2.O.C_2H_3O$ (?).

Verbindung $C_{20}H_{23}Br_2N_3O_4 = [CH_3O.C_6H_3Br.CO.CH(NH_2).CH_2]_2.NH$ (?). *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des Ketons $CH_3O.C_6H_3Br.CO.CHBr.CH_2Br$ mit alkoholischem NH_3 auf 110° (HELL, GAAB, *B.* 29, 350). — Bräunlichgelbe Kryställchen (aus Alkohol).

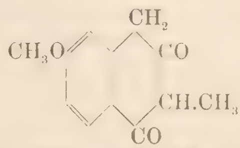
Propylonphendiol $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5.CO.C_6H_3(OH)_2$. a. Propylonphendiol(2,4), Propionylresorcin(?). *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Propionsäure mit 1 Thl. Resorcin und 2 Thln. $ZnCl_2$ (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] 43, 90). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 95°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch $FeCl_3$ dunkelroth gefärbt.

4-Methyläther, Isomethylpäonol $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5.CO.C_6H_3(OH).OCH_3$. *B.* Beim Kochen von Dehydroacetylisomethylpäonol (s. S. 143) mit Natronlauge (NAGAI, *B.* 25,

1288). Aus Propionylresorcin, (1 Mol. KOH) und CH_3J (Tahara, *B.* 25, 1298). — Kurze, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 58°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien.

Propylonphendioldiäthyläther $C_{13}H_{18}O_3 = C_2H_5.CO.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Resorcindiäthyläther mit Propionylchlorid und $AlCl_3$ (Gattermann, Ehrhardt, Maisch, *B.* 23, 1207). — Grofse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 76°.

Oxim $C_{13}H_{19}NO_3 = C_2H_5.C(NOH).C_6H_3(OC_2H_5)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133° (G., E., M.).

Dehydroacetylisomethylpäonol $C_{12}H_{12}O_3$ =  . *B.* Aus Hydroxyacetylpäonolkalium und CH_3J (Nagai, *B.* 25, 1288). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Essigsäure und Isomethylpäonol.

b. Propylonphendiol(2,5), Propionylhydrochinon. *B.* Beim Aufkochen von 1 Thl. Propionsäure mit 1 Thl. Hydrochinon und 2 Thln. $ZnCl_2$ (Goldzweig, Kaiser, *J. pr.* [2] 43, 93). — Sehr feine, silberglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

1²-Chlorpropionylbrenzkatechin(3,4) $C_9H_9ClO_3 = (OH)_2.C_6H_3.CO.CHCl.CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Brenzkatechin mit α-Chlorpropionsäure, $POCl_3$ und etwas $ZnCl_2$ (Dzerzgowski, *Ж.* 25, 160). — Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, Aether, in heifsem Wasser und in Alkalien. Wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt.

1²-Brompropionylbrenzkatechin(3,4) $C_9H_9BrO_3 = (OH)_2.C_6H_3.CO.CHBr.CH_3$. *B.* Wie bei Chlorpropionylbrenzkatechin (Dzerzgowski). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 141°.

c. Propylonphendiol(3,4). **Dimethyläther** $C_{11}H_{14}O_3 = (OCH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_3$. *B.* Der Aethyläther $C_{14}H_{20}O_3$ (s. u.) entsteht beim Kochen von Isoeugenolmethylätherdibromid $(CH_3O)_2.C_6H_3.CHBr.CHBr.CH_3$, gelöst in Alkohol, mit Natriumäthylat (Hell, Portmann, *B.* 28, 2092; Wallach, Pond, *B.* 28, 2722). Man verseift den Aethyläther durch kalte, verd. HCl. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

3-Methyl-4-Aethyläther $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3O.C_6H_3(OC_2H_5).CO.CH_2.CH_3$. *B.* Bei kurzem Stehen des Aethyläthers $C_{14}H_{20}O_3$ (s. u.) mit verdünnter Salzsäure (Hell, Portmann, *B.* 28, 2091). Man erwärmt Aethylätherisoeugenoldibromid mit Natriummethylat und destillirt das Produkt mit Wasserdampf (Wallach, Pond, *B.* 28, 2720). — Trikline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 56—57° (H., P.); 62° (W., P.); Siedep.: 155° bei 13 mm.

Oxim $C_{12}H_{17}NO_3 = CH_3O.C_6H_3(OC_2H_5).C(N.OH).CH_2.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 114° (Wallach, Pond).

Das **Semicarbazon** schmilzt bei 175° (W., P.).

Aethyläther $C_{14}H_{20}O_3 = OCH_3.C_6H_3(OC_2H_5).CH:C(OC_2H_5).CH_3$. *B.* Beim Kochen von Isoeugenoläthylätherdibromid, gelöst in Alkohol, mit überschüssigem Natriumäthylat (Hell, Portmann, *B.* 28, 2091). — Oel. Siedep.: 177,5° bei 16 mm; spec. Gew. = 1,039 bei 20°. Zerfällt, mit verd. Säuren, rasch in Alkohol und den Dimethyläther $C_{11}H_{14}O_3$ (s. o.).

Methylenäther $C_{10}H_{10}O_3 = CH_2.O_2.C_6H_3.CO.C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Isosafroldioximsuperoxyd mit Zink und überschüssigem Eisessig (Angeli, *G.* 22 [3] 184). Man erhitzt 35 g Isosafroldibromid mit 10 g Natrium, gelöst in 140 g Holzgeist, 5 Stunden lang auf 100° und destillirt den Rückstand, nach Verjagung des Holzgeistes, mit Wasserdampf (Wallach, Pond, *B.* 28, 2719). — Nadeln. Schmelzp.: 39°; Siedep.: 153—154° bei 13 mm. Sehr schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Liefert, mit Vitriolöl, Propionsäure.

Oxim $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_2.O_2.C_6H_3.C(N.OH).C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 104° (Wallach, Pond).

2. ***1²-Propylonphen, Methylbenzylketon*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Durch trockene Destillation eines Gemenges von α-toluylsaurem Calcium und essigsaurem Calcium (Radziszewski, *B.* 3, 198). Aus α-Toluylsäurechlorid und Zinkmethyl (Popow, *B.* 5, 500). Beim

Versetzen des Einwirkungsproduktes von CrO_2Cl_2 auf Propylbenzol mit Wasser (Miller, Rohde, *B.* 23, 1072). — Flüssig. Siedep.: 215°; spec. Gew. = 1,010 bei 3°. Verbindet sich leicht mit $NaHSO_3$. Giebt, bei der Oxydation, Benzoësäure und Essigsäure. Liefert, bei der Reduktion durch Natriumamalgam, Methylbenzylcarbinol, α-Phenylpropylen, Stilben, CO, CO_2 und CH_4 (Errera, *G.* 16, 316). Zerfällt, beim Erhitzen mit Vitriolöl, in Essigsäure und Benzylsulfonsäure $C_6H_5.CH_2.SO_3H$.

Oxim $C_9H_{11}NO = CH_3.C(:N.OH).CH_2.C_6H_5$. Dickes Oel (Dollfus, *B.* 25, 1918; 26, 1971). — $C_9H_{11}NO.HCl$. Krystallpulver.

Methyl-2,4,6-Trinitrobenzylketon $C_9H_7N_3O_7 = CH_3.CO.CH_2.C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Bei 8stündigem Kochen einer Lösung von (10 g) Trinitrophenylacetessigester in (100 g) Eisessig mit (20 g) H_2SO_4 und (30 g) Wasser (Dittrich, *B.* 23, 2723). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°. Liefert, bei der Reduktion mit $SnCl_2$, einen Körper $C_9H_9N_3O_5$.

Körper $C_9H_9N_3O_5$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von (1 Mol.) Methyltrinitrobenzylketon in eine Lösung von (3 Mol.) $SnCl_2$ in koncentrirter, alkoholischer Salzsäure (Dittrich, *B.* 23, 2724). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 214°. Aeufserst leicht löslich in kaltem Alkohol.

Methylbromdinitrobenzylketon $C_9H_7BrN_2O_5 = CH_3.CO.CH_2.C_6H_2Br(NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Bromdinitrophenylacetessigester $C_6H_2Br(NO_2)_2.CH(CH_3.CO)CO_2.C_2H_5$ mit 100 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,44) (Jackson, Moore, *Am.* 12, 174). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112—113°. Unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in Aether, CS_2 und Benzol.

Anilid $C_{15}H_{13}N_3O_5 = CH_3.CO.CH_2.C_6H_2(NO_2)_2NH.C_6H_5$. *B.* Aus Methylbromdinitrobenzylketon und (2 Mol.) Anilin bei 100° (Jackson, Moore, *Am.* 12, 178). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether. — $Na.C_{15}H_{12}N_3O_5$. Braunschwarzes, amorphes Pulver.

1^2-Propylonphendiol(3,4) $C_9H_{10}O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CH_2.CO.CH_3$ s. Bd. II, S. 979.

1^3-Nitropiperylaceton $C_{10}H_9NO_5 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CO.CH_2.NO_2$. *B.* Bei halbstündigem Kochen von β-Safrolnitrosit mit stark überschüssiger Schwefelsäure (von 20%) (Angeli, Rimini, *G.* 25 [2] 201). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°. Löslich in verd. Alkalien. Beim Kochen mit Hydroxylaminlösung entsteht β-Safrolnitrosit; beim Kochen mit Hydroxylamin und alkoholischem Kali wird aber das Säurederivat $CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CO.NH.OH$ gebildet. Brom wirkt bromirend. Chamäleonlösung oxydirt zu Homopiperonylsäure $CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H$. Salpetrige Säure erzeugt das Nitril $CH_2.O_2.C_6H_3.CN$.

Bromnitropiperylaceton $C_{10}H_8BrNO_5 = CH_2.O_2.C_6H_2Br.CH_2.CO.CH_2.NO_2$. *B.* Beim Eintragen von (2 At.) Brom in eine abgekühlte, eisessigsaure Lösung von 1^3-Nitropiperylaceton (Angeli, Rimini, *G.* 25 [2] 205). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Chamäleonlösung oxydirt zu der Säure $CH_2.O_2.C_6H_2Br.CH_2.CO_2H$. Salpetrige Säure erzeugt das Nitril $CH_2.O_2.C_6H_2Br.CN$.

Nitropiperylnitroaceton $C_{10}H_8N_2O_4 = CH_2.O_2.C_6H_2(NO_2).CH_2.CO.CH_2(NO_2)$. *B.* Beim Eingiefsen von (1 Vol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in die abgekühlte Lösung (1 Vol.) von 3 g Nitropiperylaceton in 30 ccm Eisessig (Angeli, Rimini, *G.* 25 [2] 208). — Schmelzp.: 170°. Unlöslich in Benzol und kaltem Essigäther. Konc. Kalilauge erzeugt eine blaue Färbung; beim Destilliren mit Kalilauge wird der Aether $CH_2.O_2.C_6H_2(NO_2).CH_3$ gebildet.

1^3-Aminopiperylaceton $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CO.CH_2(NH_2)$. *B.* Man tröpfelt, unter Abkühlen, 22 g 1^3-Nitropiperylaceton in ein Gemisch aus 60 g $SnCl_2$, 120 ccm Salzsäure und 170 ccm Alkohol, fügt dann Zinnpulver hinzu und kocht ¼ Stunde lang (Angeli, Rimini, *G.* 25 [2] 210). — NH_3 scheidet aus dem salzsauren Salze den Körper $C_{20}H_{16}N_2O_4$ aus. — $C_{10}H_{11}NO_3.HCl$. Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 198°, unter Zersetzung. — Pikrat $C_{10}H_{11}NO_3.C_6H_3N_3O_7$. Gelb. Zersetzt sich bei 160°.

p-Dihomopiperylpyrazin $C_{20}H_{16}N_2O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2\langle{}^{C.CH:N}_{N.CH:\dot{C}.CH_2.C_6H_3.O_2.CH_2}$. *B.* Beim Versetzen einer kalten, wässerigen Lösung von salzsaurem 1^3-Aminopiperylaceton mit NH_3 (Angeli, Rimini). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 155—156°.

Trimethyltribenzyltrimethylentrisulfon $C_{27}H_{30}S_3O_6 =$

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.C(CH_3).SO_2 \text{———} C(CH_3).CH_2.C_6H_5 \\ \qquad\quad \dot{S}O_2.C(CH_3, CH_2.C_6H_5).\dot{S}O_2 \end{array}$$

. *B.* Beim Stehen des Natriumsalzes von Trimethyltrimethylentrisulfon mit Benzylchlorid und Natronlauge (Lomnitz, *B.* 27,

1676). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 268°. Fast unlöslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol und CS_2, sehr leicht in Benzol und $CHCl_3$.

Trinitroderivat $C_{27}H_{27}N_3S_3O_{12} = C_{27}H_{27}(NO_2)_3S_3O_6$. *B.* Beim Erwärmen von Trimethyltribenzyltrimethylentrisulfon mit Salpeterschwefelsäure (LOMNITZ, *B.* 27, 1676). — Prismen (aus Essigsäure). Zersetzt sich oberhalb 132°.

1²-Propylonphensulfonsäure $C_9H_{10}SO_4 = CH_3.CO.CH_2.C_6H_4.SO_3H$. *B.* Aus Methylbenzylketon und $H_2S_2O_7$, in der Kälte (KREKELER, *B.* 19, 2625). — $Pb.\bar{A}_2$.

3. ***Methyläthanoylphen, Methylacetophenon, Methyltolylketon, Acetyltoluol*** $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Das Bromid $C_9H_{10}O.Br_2$ entsteht beim Erwärmen der Dibrommethylatrolaktinsäure mit Wasser (BÖTTINGER, *B.* 14, 1598). $CHBr_2.C(C_7H_7)(OH).CO_2H = CO_2 + C_9H_{10}O.Br_2$. — Das Bromid bildet breite Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 55°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht stechend.

4. ***Methyl-2-Aethanoylphen, o-Acetyltoluol*** $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$. **5-Chlor-2-Acetyltoluol** $C_9H_9ClO = CH_3.C_6H_3Cl.CO.CH_3$. *B.* Aus m-Chlortoluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 361). — Flüssig. Siedep.: 239—240°. Bei der Oxydation entsteht 4-Chlorphtalsäure. — Das **Oxim** schmilzt bei 116°.

5-Brom-2-Acetyltoluol $C_9H_9BrO = CH_3.C_6H_3Br.CO.CH_3$. *B.* Aus m-Bromtoluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS). — Flüssig. Siedep.: 257—258°.
Das **Oxim** schmilzt bei 97°.

Cyanacetyl-o-Toluol $C_{10}H_9NO = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CN$. Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 70,4° (HALLER, *B.* 22 [2] 439).

Iminoäther $C_{12}H_{15}NO_2 = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Cyanacetyl-o-Toluol, Alkohol und Salzsäuregas, in der Kälte (HALLER). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116,3°. — $C_{12}H_{15}NO_2.HCl$. Krystalle.

5. ***Methyl-3-Aethanoylphen, m-Methyltolylketon*** $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Entsteht, neben kleinen Mengen der isomeren o- und p-Verbindung, beim Eintröpfeln von 20 Thln. Acetylchlorid in ein Gemenge aus 100 Thln. Toluol und 2,5 Thln. $AlCl_3$, unter zeitweiligem Zusatz von $AlCl_3$ (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* 42, 95). Bei der Destillation eines Gemenges der Kalksalze der Essigsäure und m-Toluylsäure (BUCHKA, IRISH, *B.* 20, 1766). — Flüssig. Siedep.: 224—225°; spec. Gew. = 0,9891 bei 20° (E., G.). Siedep.: 218—220° (B., I.). Liefert, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Isophtalsäure.

Chloracetyltoluol $C_9H_9ClO = CH_3.C_6H_3Cl.CO.CH_3$. a. 6-Chlorderivat. *B.* Aus o-Chlortoluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 356). — Flüssig. Siedep.: 238—242°. — Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Chlortoluylsäure und 4-Chlorisophtalsäure. — Das **Oxim** schmilzt bei 112°.
b. 4-Chlorderivat. Flüssig. Siedep.: 239—240° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 26).
Das **Oxim** schmilzt bei 94°.

Bromacetyltoluol $C_9H_9BrO = CH_3.C_6H_3Br.CO.CH_3$. a. 6-Bromderivat. *B.* Aus o-Bromtoluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 358). — Flüssig. Siedep.: 262—264° (CL.); 269—270° (SCHÖPFF, *B.* 24, 3768). — Das **Oxim** schmilzt bei 104°.
b. 4-Bromderivat. Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 257° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 21). — Das **Oxim** schmilzt bei 109°.

Methyljodtolylketon, m-Acetyl-o-Jodtoluol $C_9H_9JO = CH_3.CO.C_6H_3J.CH_3$. *B.* Aus o-Amino-m-Methyltolylketon durch Austausch von NH_2 gegen J (KLINGEL, *B.* 18, 2700). — Scheidet sich aus den Lösungen ölig aus und erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. Schmelzp.: 39°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn und Benzol. Wird von CrO_3 zu Jodisophtalsäure oxydirt.

6-Amino-m-Methyltolylketon $C_9H_{11}NO = CH_3.CO.C_6H_3(CH_3).NH_2$. *B.* Bei 8 bis 9stündigem Kochen von 1 Thl. o-Toluidin mit 3—4 Thln. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. $ZnCl_2$ (KLINGEL, *B.* 18, 2696). — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 102°; Siedep.: 280—284°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und Ligroïn. — $C_9H_{11}NO.HCl$. Flache Prismen. — $(C_9H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Nadeln. Wenig löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Aether, reichlich löslich in Alkohol.

Dimethylaminomethyltolylketon $C_{11}H_{15}NO = CH_3.CO.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2$. *B.* Aus Aminomethyltolylketon und CH_3J (KLINGEL, *B.* 18, 2699). — Flache Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Acetaminomethyltolylketon $C_{11}H_{13}NO_2 = CH_3.CO.C_6H_3(CH_3).NH.C_2H_3O$. Stengelchen (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 143—144° (KLINGEL, *B.* 18, 2698). Reichlich löslich in warmem Wasser und in Weingeist, schwerer in Aether.

m-Acetyl-o Kresol $C_9H_{10}O_2 = CH_3.CO.C_6H_3(CH_3).OH$. *B.* Aus o-Amino-m-Methyltolylketon und salpetriger Säure (KLINGEL, *B.* 18, 2699). — Flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Weingeist, Aether und in heifsem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid gelbbraun gefärbt.

Dioxymethyltolylketon $C_9H_{10}O_3 = (OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO.CH_3$. a. Orcacetophenon. *B.* Bei allmählichem Zusatz von 18 g $POCl_3$ zu einem Gemisch aus 9 Thln. wasserfreiem Orcin und 13,5 Thln. Eisessig (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 59). Man hält das Produkt 1/4 Stunde lang auf 100—110° und giefst es dann in Wasser. Das gefällte Oel wird in verdünnter, kochender Natronlauge gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag aus Benzol umkrystallisirt. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 146°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, weniger in Wasser, CS_2 und Benzol. Leicht löslich in NH_3 und Natronlauge. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tiefschwarz gefärbt.

Orcaceteïn $C_{18}H_{16}O_4$. *B.* Beim Kochen eines Gemenges von 10 g wasserfreiem Orcin, 15 g Eisessig und 20 g $ZnCl_2$ (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 56). Man giefst das Produkt in Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser und löst ihn dann in verdünntem Alkohol. Bei mehrtägigem Stehen scheiden sich aus der Lösung Krystalle $C_{27}H_{24}O_5$ (?) und ein Harz aus. Man filtrirt, verdunstet das Filtrat zur Trockne, nimmt den Rückstand in möglichst wenig Essigäther auf und fällt mit dem 2—3fachen Volumen Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand so lange mit verdünntem NH_3 gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr roth, sondern gelb gefärbt ist. Dann löst man den Rückstand in verdünnter Kalilauge und fällt die Lösung mit HCl. — Gelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in $CHCl_3$, CS_2 und verdünntem Ammoniak. Löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz.

b. Methylresacetophenon. **Methyläther** $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_3.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Resacetophenonmethyläther aus Resacetophenon, CH_3J, KOH und Holzgeist (GREGOR, *M.* 15, 439). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 80—81° (G.); 83—84° (PERKIN, *Soc.* 67, 997). Unlöslich in Kalilauge.

Brommethylresacetophenonmethyläther $C_{10}H_{11}BrO_3 = CH_3.C_6HBr(OH,OCH_3).CO.CH_3$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Methylresacetophenonmethyläther und Brom in CS_2 (PERKIN, *Soc.* 67, 997). — Lange, dünne Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63—64°. Schwer löslich in Ligroïn.

6. ***Methyl-4-Aethanoylphen, p-Methyltolylketon*** $CH_3.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 6 Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 10 Thln. Essigsäureanhydrid und 40 Thln. Toluol (MICHAELIS, *B.* 15, 185). Aus Toluol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ entsteht, nach CLAUS (*B.* 19, 234), nur p-Methyltolylketon, während ESSNER und GOSSIN (*Bl.* 42, 95) hierbei wesentlich o-Methyltolylketon erhalten haben. Aus (1 Thl.) Toluol mit (2 Thln.) Eisessig, (2 Thln.) Chlorzink und (1 Thl.) $POCl_3$ bei 110° (FREY, HOROWITZ, *J. pr.* [2] 43, 114). Beim Kochen von Bis-Methophenyl(4)-Propandion(1,3) mit konc. Natronlauge (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 699). $(CH_3.C_6H_4.CO)_2CH_2 + KHO = CH_3.C_6H_4.CO_2K + C_9H_{10}O$. Beim Uebergiefsen von Cymol mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (WIDMAN, BLADIN, *B.* 19, 586). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte. Siedep.: 222°; spec. Gew. = 1,013 (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 400). Mischbar mit Alkohol und Aether. Wird durch $KMnO_4$ zu Terephtalsäure oxydirt. Mit rothem Blutlaugensalz und Alkali entstehen, in der Kälte, p-Tolylglyoxylsäure $CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H$ und p-Toluylsäure. Liefert, beim Schütteln mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), das Diketonderivat $CH_3.C_6H_4.CO.C:C(NO).CO.C_6H_4.CH_3$. Natriumamalgam erzeugt Methyl-p-Tolylpinakon $CH_3.C_6H_4.C(OH)(CH_3).(CH_3).C(OH).C_6H.CH_3$. Geht, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in das entsprechende Phoron $C_{27}H_{26}O$ über. Anhaltendes Behandeln mit HCl-Gas erzeugt Tritolylbenzol.

$4^2,4^2$-Dibromderivat $C_9H_8Br_2O = CHBr_2.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Uebergiefsen von p-Methyltolylketon mit überschüssigem Brom (MICHAELIS, *B.* 15, 186). — Grofse, dünne, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 100° (M.); 97° (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 401). Destillirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Alkoholisches Kali erzeugt Tolylketonaldehyd $C_7H_7.CO.CHO$.

Nitroso-p-Methyltolylketon, p-Toluylformoxim $C_9H_9NO_2 = CH_3.C_6H_4.CO.CH(N.OH)$. *B.* Aus p-Methyltolylketon mit Amylnitrit und Natriumäthylat (MÜLLER, PECH-

MANN, *B.* 22, 2560). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 100°. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, ein Acetylderivat; Acetylchlorid erzeugt eine Verbindung, die mit Wasser das Derivat $CH_3.C_6H_4.C(OH)_2.CH:N.O.C_2H_3O$ liefert.

Acetylderivat $C_{11}H_{11}NO_3 = CH_3.C_6H_4.CO.CH:N.O.C_2H_3O$. *B.* Aus Nitrosomethyl-p-Tolylketon und Essigsäureanhydrid in der Kälte (SÖDERBAUM, *B.* 25, 3461). — Grofse, rechteckige Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 67—68°. Wird von kalter Natronlauge oder konc. Schwefelsäure in p-Toluylsäure übergeführt. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht p-Toluylcyanid $CH_3.C_6H_4.CO.CN$.

Hydrat des Acetylderivats $C_{11}H_{13}NO_4 = CH_3.C_6H_4.CO.CH(OH).N(OH).C_2H_3O$. *B.* Man versetzt Nitrosomethyl-p-Tolylketon mit überschüssigem Acetylchlorid, kühlt stark ab und behandelt das ausgeschiedene und abgepresste Chlorid mit Wasser (SÖDERBAUM, *B.* 25, 3462). — Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Benzol, noch schwerer in Ligroïn. Natronlauge erzeugt p-Tolyloxyessigsäure $C_9H_{10}O_3$. Beim Kochen mit Wasser resultirt p-Toluylglyoxalhydrat.

Methyl-m-Nitro-p-Tolylketon $C_9H_9NO_3 = CH_3.CO.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Methyl-p-Tolylketon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) bei 0° (ERRERA, *G.* 21, 92). Lange, gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Ligroïn. Bei der Oxydation durch Salpetersäure entsteht m-Nitro-p-Toluylsäure.

Methyltolylacetoxim $C_9H_{11}NO = CH_3.C(N.OH).C_7H_7$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von p-Methyltolylketon mit $NH_3O.HCl$, Soda und Alkohol (WIDMAN, BLADIN, *B.* 19, 587). — Glänzende Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 88°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroïn, äufserst leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

3. Ketone $C_{10}H_{12}O$.

1. ***1¹-Butylonphen, Propylphenylketon*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Aethylbenzoylessigester mit verdünntem, alkoholischem Kali (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2130). $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_6O + C_6H_5.CO.CH_2.C_2H_5$. — *D.* Man destillirt ein Gemenge von buttersaurem und benzoësaurem Calcium (SCHMIDT, FIEBERG, *B.* 6, 498). — Man trägt in ein Gemenge von 10 Thln. Benzol und 1 Thl. Butyrylchlorid allmählich 1½—2 Thle. Chloraluminium ein. Lässt die Entwickelung von HCl nach, so trägt man das Produkt vorsichtig in Wasser ein und fraktionnirt die sich abscheidende Benzolschicht (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 467). — Flüssig. Siedep.: 220—222° (SCH., F.), 218—221° (POPOW, *B.* 6, 560). Spec. Gew. = 0,990 bei 15° (SCH., F.) = 0,992 bei 15° (P.). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und Propionsäure oxydirt.

Verbindung $C_{10}H_{12}O.2CrO_2Cl_2$. *D.* Man giebt zu der Lösung von 100 g Propylphenylketon in 400 g $CHCl_3$ allmählich eine Lösung von 210 g CrO_2Cl_2 in 800 g $CHCl_3$. Nach 12 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt und mit $CHCl_3$ gewaschen (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 470). — Kastanienbraunes Pulver. Zerfällt mit Wasser lebhaft in Benzoylpropionaldehyd $C_6H_5.CO.CH_2.C_2H_2.CHO$ (S. 95), Salzsäure und Cr_2O_3.

1⁴-Brompropylphenylketon $C_{10}H_{11}BrO = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2Br$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Benzoyltrimethylencarbonsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,83) (PERKIN, *Soc.* 47, 842). $C_6H_5.CO.C(C_2H_4).CO_2H + HBr = C_{10}H_{11}BrO + CO_2$. Entsteht leichter beim Stehen von Benzoyltrimethylen mit rauchender Bromwasserstoffsäure (PERKIN). — Scheidet sich aus seinen Lösungen als ein Oel aus, das beim Stehen krystallinisch erstarrt. Schmelzp.: 37—39°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Ligroïn, Aceton.

1⁴,1⁴,1⁴-Trichlor-1²,1³-Dibrompropylphenylketon, Trichloräthylidenacetophenondibromid $C_{10}H_7Cl_3Br_2O = CCl_3.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Trichloräthylidenacetophenon, gelöst in CS_2, und Brom (J. WISLICENUS, SATTLER, *B.* 26, 912). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65—66°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol und warmem Ligroïn.

α-Cyanbenzoyliminoaceton $CH_3.C(NH).CH(CN).CO.C_6H_5$; siehe Benzoylaceton.

Oxypropylphenylketon $C_{10}H_{12}O_2$. a. Benzoylproplyalkohol, Butylol(1⁴)onphen $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Bei 4tägigem Kochen von 1 Thl. Aethylenbenzoylessigsäure mit 40 Thln. Wasser (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 887). — Flüssig. Geht beim Destilliren, und auch schon beim Stehen im Vakuum, über H_2SO_4, in Phenyldehydropenton über.

Phenyldehydropenton $C_{10}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_5.C:CH.CH_2 \\ \dot{O} \quad\quad \dot{C}H_2 \end{matrix}$. *B.* Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 100—110° von 1 Thl. frisch gefällter Aethylenbenzoylessigsäure mit 40 Thln.

H_2O (FREER, PERKIN, *Soc.* 51, 837). Bei der Destillation von Benzoylpropylalkohol (M., P., *Soc.* 59, 887). — Flüssig. Siedep.: 239—239,5° bei 720 mm. Verbindet sich mit NH_3O zu dem Oxim $C_{10}H_{13}NO_2$ (s. u.). Ist flüssig; unlöslich in Wasser.

Oxim $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).C_2H_4.CH_2.OH$. *B.* Bei 15stündigem Stehen von Phenyldehydropenton, gelöst in Holzgeist, mit $NH_3O.HCl$ und KOH (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 888). — Oel. Bleibt bei 100° unverändert.

b. Butylol(1³)onphen $C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CH_3$.

Chloralacetophenon $C_{10}H_9Cl_3O_2 = CCl_3.CH(OH).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Bei 20stündigem Kochen von (19,2 g) Acetophenon mit (24 g) Chloral und (24 g) Eisessig (KÖNIGS, *B.* 25, 795; 26, 555). Beim Erhitzen, zuletzt auf 133—135°, von 100 g Acetophenon mit 80 g Chloral (J. WISLICENUS, SATTLER, *B.* 26, 910). — Monokline Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 76—77°. Beim Kochen mit Soda entstehen Ameisensäure, Benzoësäure und eine einbasische Säure $C_{18}H_{16}O_4$. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Phenyl-γ-Keto-α-Oxybuttersäure $C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CO_2H$. Beim Stehen mit Vitriolöl entsteht Trichloräthylidenacetophenon $C_{10}H_7Cl_3O$. Beim Behandeln mit Brom und CS_2 entsteht ein Monobromderivat $C_{10}H_8Cl_3BrO_2$, während beim Behandeln mit Brom und $CHCl_3$ zwei andere, isomere Bromderivate $C_{10}H_8Cl_3BrO_2$ entstehen.

Oxim $C_{10}H_{10}Cl_3NO_2 = C_6H_5.C(:N.OH).CH_2.CH(OH).CCl_3$. Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—137° (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* 26, 556); 131—132° (WISLICENUS, SATTLER, *B.* 26, 911).

Bromchloralacetophenon $C_{10}H_8Cl_3BrO_2$. a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Stehen einer Lösung von 5 g Chloralacetophenon in $CHCl_3$ mit einer Lösung von 3 g Brom in 15 g $CHCl_3$ (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* 26, 556). Aus der Lösung des Produktes in Ligroïn krystallisirt zuerst das α-Derivat aus. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Acetophenon.

b. β-Derivat. *B.* Siehe das α-Derivat (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* 26, 557). — Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 105°. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Acetophenon.

c. γ-Derivat. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Chloralacetophenon in CS_2 mit Brom (J. WISLICENUS, SATTLER, *B.* 26, 911). — Glasglänzende Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 97°.

Butyrchloralacetophenon $C_{12}H_{13}Cl_3O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CCl_2.CHCl.CH_3$. *B.* Bei 15—20stündigem Kochen von 20 g Acetophenon mit 29,2 g Butyrchloral und 120 g Eisessig (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* 26, 559). — Prismen (aus Alkohol von 60%). Schmelzp.: 108—110°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Ligroïn. Beim Stehen mit Vitriolöl wird Trichlorbutylidenacetophenon $C_{12}H_{11}Cl_3O$ gebildet.

c. p-Butylonphenol(4), Butyrylphenol $C_3H_7.CO.C_6H_4.OH$. *B.* Das Butyrat entsteht aus Phenol und Butyrylchlorid (PERKIN, *Soc.* 55, 548). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in NH_3, sehr leicht in Alkohol.

1²-Brombutyryl-3,4-Brenzkatechin $C_{10}H_{11}BrO_3 = (OH)_2.C_6H_3.CO.CHBr.C_2H_5$. *B.* Aus α-Brombuttersäure, Brenzkatechin, $POCl_3$ und $ZnCl_2$ (DZERZGOWSKI, *Ж.* 25, 160). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 135°.

2. ***1²-Butylonphen, Aethylbenzylketon*** $C_6H_5.CH_2.CO.C_2H_5$. *B.* Aus α-Toluylsäurechlorid und Zinkäthyl (POPOW, *B.* 5, 501). — Flüssig. Siedep.: 223—226°; spec. Gew. = 0,998 bei 17,5°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und Propionsäure oxydirt.

3. ***1³-Butylonphen, Methylphenyläthylketon, Benzylaceton*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei längerem Kochen von Benzylacetessigäther mit einer Lösung von Kali in absolutem Alkohol (EHRLICH, *A.* 187, 15). $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + 2KHO = CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5 + K_2CO_3 + C_2H_5(OH)$. Bei der Destillation der Kalksalze von Hydrozimmtsäure und Essigsäure (JACKSON, *B.* 14, 890). Bei allmählichem Eintragen, bei 10—15°, unter jeweiliger Neutralisation mit Essigsäure, von 1500 g Natriumamalgam (von 2½%) in die mit Essigsäure (von 50%) schwach angesäuerte Lösung von 100 g Benzylidenaceton in 300 ccm Alkohol (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* 29, 383). — Flüssig. Siedep.: 235—236°; spec. Gew. = 0,989 bei 23,5°/17,5°. Verbindet sich leicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Benzoësäure oxydirt. — $C_{10}H_{12}O.NaHSO_3 + H_2O$. Blättchen, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1¹,1²-Dichlorbenzylaceton $C_{10}H_{10}Cl_2O = C_6H_5.CHCl.CHCl.CO.CH_3$. *B.* Beim Einleiten, in der Kälte, von Chlor in die Lösung von Benzylidenaceton in $CHCl_3$ (GOLDSCHMIDT, *B.* 28, 1532). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Mit NH_3O entsteht

Monochlorbenzylidenacetonoxim. Zerfällt, mit Natronlauge, in HCl und Phenylmethylisoxazol.

Methylphenyldibromäthylketon $C_{10}H_{10}Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.CH_3$ s. das Keton $C_{10}H_{10}O$ (S. 160).

Isonitrosobenzylaceton $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3.CO.C(N.OH).CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von benzylacetessigsaurem Baryum mit salpetriger Säure (CERESOLE, *B.* 15, 1876). — Nadeln. Schmelzp.: 80—81°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Ligroïn; leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe (V. MEYER, CERESOLE, *B.* 15, 3072). Löst sich in rauchender Salpetersäure; auf Zusatz von Natronlauge wird die Lösung blutroth gefärbt. — Silbersalz: CERESOLE, *B.* 16, 836.

Benzyläther $C_{17}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{10}NO_2.C_7H_7$. *B.* Beim Kochen von (1 Mol.) Isonitrosobenzylaceton mit (1 Mol.) Natriumäthylat und (etwas weniger als 1 Mol.) Benzylchlorid, in alkoholischer Lösung (CERESOLE, *B.* 16, 834). — Hellgelbes, dickes Oel von angenehmem Geruche. Erstarrt nicht bei —15°. Zersetzt sich völlig beim Destilliren. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Methylbenzylacetoximsäure $C_{10}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).C_7H_7$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Isonitrosobenzylaceton in heifsem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin (SCHRAMM, *B.* 16, 181). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 180—181°.

Diacetat $C_{14}H_{16}N_2O_4 = CH_3.(C:N.O.C_2H_3O)_2.C_7H_7$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 80° (SCHRAMM, *B.* 16, 2188).

m-Aminobenzylaceton $C_{10}H_{13}NO = NH_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Aus Aminobenzalaceton $C_{10}H_{11}NO$ mit Natriumamalgam (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1886). — Oel.

Benzoylderivat $C_{17}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{11}O.NH.C_7H_5O$. Schmelzp.: 94—95° (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1886).

Butylonphenol(2), Methyldihydrocumarketon $C_{10}H_{12}O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Methyl-o-Cumarketon mit Natriumamalgam und Wasser (HARRIES, *B.* 24, 3183; vgl. HARRIES, BUSSE, *B.* 28, 502). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 47—48°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Bei der Reduktion mit Zink und HCl (+ Alkohol) entsteht Dihydromethylcumaron.

Butylolon($1^1,1^3$)-Nitrophen, Oxymethylnitrophenyläthylketon, Nitrophenylmilchsäureketon $C_{10}H_{11}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$. a. o-Verbindung. *D.* Man vermischt 1 Thl. o-Nitrobenzaldehyd mit 7 Thln. reinem, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünntem Aceton und lässt einprocentige Natronlauge zutröpfeln, bis die Reaktion schwach alkalisch bleibt. Dann wird das Aceton bei möglichst niederer Temperatur abdestillirt, das im Rückstande verbleibende, krystallinisch erstarrende Oel in Aether gelöst und aus dieser Lösung, durch wenig Ligroïn, Beimengungen ausgefällt. Man verdunstet nun die ätherische Lösung (BAEYER, DREWSEN, *B.* 15, 2857). — Grofse, monokline(?) Prismen. Schmelzp.: 68—69°. Verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Geht, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, in Methylnitrocinnamylketon $C_{10}H_9NO_3$ über. Wird von kalter, verdünnter Natronlauge in Essigsäure und Indigoblau zerlegt. Liefert, mit NaClO, o-Nitrophenylglycidsäure.

b. p-Verbindung. *D.* Man lässt auf ein stark gekühltes Gemisch von 1 Thl. p-Nitrobenzaldehyd und 6—8 Thln. Aceton so lange einprocentige Natronlauge tropfen (1,2 ccm auf 1 g Aldehyd), bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Dann lässt man das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen, neutralisirt mit HCl und destillirt das Aceton ab. Das zurückgebliebene Oel erstarrt bald an der Luft; es wird abgepresst und aus Aether umkrystallisirt (BAEYER, BECKER, *B.* 16, 1968). — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 58°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Liefert, beim Behandeln mit $K_2Cr_2O_7$ + Eisessig, p-Nitrobenzoësäure. Wandelt sich, beim Kochen mit Wasser, Säure oder Essigsäureanhydrid, in p-Nitrobenzylidenaceton um. Beim Behandeln mit Alkalien resultirt ein polymeres Nitrobenzylidenaceton.

Methyl-5-Chlor-2-Nitrophenylmilchsäureketon $C_{10}H_{10}ClNO_4 = C_6H_3Cl(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$. Aus 5-Chlor-2-Nitrobenzaldehyd, Aceton und Natronlauge (s. das Keton $C_{17}H_{14}Cl_2N_2O_7$ EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 145). — Monokline (*A.* 262, 145) Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 106,5—107,5°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in Ligroïn. Geht, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, in das Keton $C_{10}H_8ClNO_3$ über. Wird von NaClO zu 5-Chlor-2-Nitrophenylglycidsäure oxydirt.

Oxim $C_{10}H_{11}ClN_2O_4 = C_6H_3Cl(NO_2).C_2H_4O.C(N.OH).CH_3$. Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151° (EICHENGRÜN, EINHORN). Unlöslich in Aether, schwer löslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

5-Brom-2-Nitrophenyl-β-Milchsäuremethylketon $C_{10}H_{10}BrNO_4 = C_6H_3Br(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln bei 0° von 5—6 ccm Natronlauge (von 2%) in die mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzte Lösung von 10 g 5-Brom-2-Nitrobenzaldehyd in 40 g Aceton (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* 284, 145). — Glänzende Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 101—102°. Schwer löslich in Ligroïn. Liefert, mit Kalilauge, Dibromindigo.

3,4-Phendiolbutylon(1³) $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. **Piperonylidenacetonbromid** $C_{11}H_{10}Br_2O_3 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CHBr.CHBr.CO.CH_3$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen in $CHCl_3$ von Brom und dem Keton $CH_2.O_2.C_6H_3.CH:CH.CO.CH_3$ (ROUSSET, *Bl.* [3] 13, 349). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 76°.

Methylbrompiperonylmilchsäureketon $C_{11}H_{11}BrO_4 = CH_2:O_2:C_6H_2Br.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$. *B.* Aus Brompiperonal, gelöst in viel Aceton, und Natronlauge (von 3%) (OELKER, *B.* 24, 2596). — Krystallmehl. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Geht, beim Kochen mit Eisessig, in Methylbrompiperonylakrylsäureketon $C_{11}H_9BrO_3$ über.

4. ***Methopropylon(1¹)phen, Isopropylphenylketon*** $C_6H_5.CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation eines Gemenges von isobuttersaurem und benzoësaurem Calcium (POPOW, *B.* 6, 1255). Aus 5 Thln. Benzol, 6 Thln. $AlCl_3$ und 4,5 Thln. Isobutyrylchlorid, gelöst in CS_2 (SCHMIDT, *B.* 22, 3250). — Flüssig. Siedep.: 217°. Giebt bei der Oxydation CO_2, Essigsäure und Benzoësäure.

Isopropylphenylacetoxim $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_3H_7$. Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 58° (RATTNER, *B.* 20, 506 (R.); 61° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 480).

Das **Phenylhydrazon** schmilzt bei 71° (CLAUS).

Isobutyrylphenol $(CH_3)_2CH.CO.C_6H_4.OH$. **Aethyläther (Isobutyrylphenetol)** $C_{12}H_{16}O_2 = C_3H_7.CO.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Aus Phenetol mit Isobutyrylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1206). — Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 41°.

Oxim $C_{12}H_{17}NO_2 = C_3H_7.C(NOH).C_6H_4.OC_2H_5$. Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 110—111° (G., E., M.).

5. ***4¹-Propylonmethylphen, Aethyl-p-Tolylketon*** $C_2H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Propionsäure und p-Toluylsäure (ERRERA, *G.* 21, 95). — Flüssig. Siedep.: 237—239°. Beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) entstehen m-Nitro-p-Toluylsäure, sowie Dinitroäthan. — Das **Oxim** schmilzt bei 86—87°.

Aethyl-m-Nitro-p-Tolylketon $C_{10}H_{11}NO_3 = C_2H_5.CO.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Auflösen von Aethyl-p-Tolylketon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ERRERA). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 50—51°. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht m-Nitro-p-Toluylsäure.

6. ***4²-Propylonmethylphen, p-Tolylaceton*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Essigsäure und p-Tolylessigsäure (ERRERA, *G.* 21, 100). — Flüssig. Siedep.: 232—233°. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Das **Oxim** schmilzt bei 90—91°.

Trimethyltrixylyltrimethylentrisulfon $C_{30}H_{36}S_3O_6$ =

$CH_3.C_6H_4.CH_2.C(CH_3).SO_2$ — $C(CH_3).CH_2.C_6H_4.CH_3$

$SO_2.C(CH_3,CH_2.C_6H_4.CH_3).SO_2$

. *B.* Aus Trimethyltrimethylentrisulfon, 1¹-Bromxylol(1,2) und Natronlauge (LOMNITZ, *B.* 27, 1677). — Dicke Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 206°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol. Liefert, mit Salpeterschwefelsäure, ein **Hexanitroderivat** $C_{30}H_{30}(NO_2)_6S_3O_6$, das bei 191°, unter Zersetzung, schmilzt.

7. ***Aethyl-4-Aethanoylphen, p-Methyläthylphenylketon*** $CH_3.CO.C_6H_4.C_2H_5$. Beim Schmelzen des Diketons $CH_2(CO.C_6H_4.C_2H_5)_2$ mit Natron (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 700). — Siedep.: 235°; spec. Gew. = 0,9719 bei 0°.

Methyläthylchlorphenylketon $C_{10}H_{11}ClO = CH_3.CO.C_6H_3Cl.C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von rohem Diäthylchlorbenzol (dargestellt aus $C_6H_5.Cl$, C_2H_4 und $AlCl_3$)

(ISTRATI, *éthylbenzines chlorées*, Paris [1885] 76). — Flüssig. Siedep.: 265—270°. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Aethylchlorbenzoësäure (?).

8. ***1,2-Dimethyl-4-Aethanoylphen, 4-Acetyl-1,2-Xylol, Methyl-o-Xylylketon*** $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Xylol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 409). Bei einstündigem Erwärmen auf 105—110° von 200 g Campher mit 800 g Vitriolöl (ARMSTRONG, KIPPING, *Soc.* 63, 81). Beim Erhitzen von Bis-1,2-Dimethophenyl(4)-Propandion(1,3) mit konz. Alkalien (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 701). — Oel. Siedep.: 246—247° (i. D.); 212,5°—213° bei 310 mm. Spec. Gew. = 1,0185 bei 0°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht 4-Aethyl-o-Xylol. $KMnO_4$ oxydirt zu p-Xylylsäure. Salzsäuregas erzeugt das Keton $C_{20}H_{22}O$.

Oxim $C_{10}H_{13}NO = CH_3.C(N.OH).C_6H_3(CH_3)_2$. Glänzende Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 84,5—85° (A., K., *Soc.* 63, 84). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Acetat $C_{12}H_{15}NO_2 = CH_3.C(N.O.C_2H_3O).C_6H_3(CH_3)_2$. Schmelzp.: 71—72° (A., K.).

4-Methyl-5-Chlor-1,2-Xylylketon $C_{10}H_{11}ClO = CH_3.CO.C_6H_2Cl(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Thl. 4-Chlor-o-Xylol, 2 Thln. Acetylchlorid und 3 Thln. $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 31). — Flüssig. Siedep.: 275—276°.

Oxim $CH_3.C(N.OH).C_6H_2Cl(CH_3)_2$. Glasglänzende Säulen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 134° (CLAUS).

Acetylbromxylol $C_{10}H_{11}BrO = CH_3.CO.C_6H_2Br(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylxylol, gelöst in $CHCl_3$, und Brom (ARMSTRONG, KIPPING, *Soc.* 63, 86). — Monokline (POPE, *Soc.* 63, 88) Tafeln (aus kaltem Ligroïn). Schmelzp.: 63—64°.

1,2-4-Xyloylformoxim $C_{10}H_{11}NO_2 = (CH_3)_2C_6H_3.CO.CH:N.OH$. *B.* Bei eintägigem Stehen von 20 g Methyl-1,2-Xylylketon mit 15,8 g Isoamylnitrit, 3,1 g Natrium und 62 g Alkohol (SÖDERBAUM, *B.* 27, 658). Das abgeschiedene Natriumsalz zersetzt man bei 0° durch Essigsäure. — Prismen oder dicke Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und siedendem Benzol, sehr schwer in heifsem Ligroïn. Verbindet sich direkt mit Acetylchlorid; Wasser spaltet diese Verbindung in HCl und das Derivat $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH(OH).N(OH).C_2H_3O$.

Acetat $C_{12}H_{15}NO_4 = (CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH(OH).N(OH).C_2H_3O$. *B.* Man löst 1,2-4-Xyloylformoxim in Acetylchlorid und trägt das auskrystallisirte und abgepresste Additionsprodukt allmählich in Eiswasser (SÖDERBAUM, *B.* 27, 659). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 130—131°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. KCN erzeugt das Triketon $C_{20}H_{20}O_4$.

Acetylbromxyloloxim $C_{12}H_{14}BrNO_2 = CH_3.C(N.OC_2H_3O).C_6H_2Br(CH_3)_2$. Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 109—110° (A., K.).

9. ***1,3-Dimethyl-4-Aethanoylphen, Methyl-m-Xylylketon, 1,3-Dimethyl-4-Acetylbenzol*** $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Xylol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 19, 230). Bei kurzem Erhitzen auf 125° von (1,5 Thln.) m-Xylol mit (3 Thln.) Eisessig, (3 Thln.) $ZnCl_2$ und (2 Thln.) $POCl_3$ (FREY, HOROWITZ, *J. pr.* [2] 43, 120). Beim Schmelzen von Bis-1,3-Dimethophenyl(4)-Propandion(1,3) mit Natron (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 701). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: 227—228° (CL.); 315° (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* 63, 110); 241° (BÉHAL, AUGER). Wird von $KMnO_4$ zu Dimethylbenzoylameisensäure oxydirt. Salpetersäure erzeugt, in der Wärme, erst Diphenyldinitrosacyl $C_6H_5.CO.C(NO):C(NO).CO.C_6H_5$, dann m-Xylylsäure. Wird von Natriumamalgam oder von Zink und Kali nur zu op-Dimethylphenylmethylcarbinol reducirt, dagegen von Zink und Essigsäure zu Di-m-Xylyläthylenketon. Liefert mit HCl u. s. w. keine Kondensationsprodukte. — Das **Phenylhydrazid** krystallisirt in Nadeln, die bei 115° schmelzen (CL., *J. pr.* [2] 41, 485).

Isonitrosomethyl-1,3-Xylyl-4-Keton, 1,3-Xyloylformoxim $C_{10}H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH:N.OH$. *B.* Aus 1,3-Xylyl-4-Methylketon, Natriumäthylat und Isoamylnitrit (SÖDERBAUM, *B.* 25, 3463). — Lange Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Acetylchlorid erzeugt eine Verbindung, die mit Wasser das Hydrat des Acetylderivats $(CH_3)_2.C_6H_3.C(OH)_2.CH:N.O.C_2H_3O$ liefert. Essigsäureanhydrid erzeugt, in der Kälte, ein Acetylderivat, in der Wärme Xyloylcyanid $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CN$.

Acetylderivat $C_{12}H_{13}NO_3 = (CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH:N.O.C_2H_3O$. *B.* Aus Xyloylformoxim und Essigsäureanhydrid in der Kälte (SÖDERBAUM). — Feine Nadeln (aus Ligroïn).

Schmelzp.: 53—54°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroïn. Natronlauge erzeugt 1,3-Dimethyl-4-Benzoësäure.

Hydrat des Acetylderivats $C_{12}H_{15}NO_4 = (CH_3)_2.C_6H_3.C(OH)_2.CH:N.O.C_2H_3O$. *B.* Man löst 1,3-Xyloylformoxim in Acetylchlorid und behandelt das Produkt mit Wasser (Söderbaum, *B.* 25, 3464). — Mikroskopische Nädelchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 142°. Liefert, mit verd. Natron, 1,3-Dimethyl-4-Mandelsäure und Xylylformoïn $C_{16}H_{12}O_4$.

Nitromethyl-m-Xylylketon $C_{10}H_{11}NO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).CO.CH_3$. a. 6-Nitroderivat. *B.* Entsteht, neben einer geringen Menge des 2-Nitroderivats, beim Eintragen von (10 g) Methyl-m-Xylylketon in Portionen von je 5 g in (100 g) auf — 10° gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (Claus, *J. pr.* [2] 41, 493). Sobald vollständige Lösung eingetreten ist, giefst man in kaltes Wasser und behandelt das ausgeschiedene, bald erstarrende, Oel mit kaltem Alkohol (von 90°/₀), worin nur das 2-Nitroderivat leicht löslich ist. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 67°. Sublimirt in Nadeln. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in kaltem, verd. Alkohol. Liefert, bei der Oxydation, m-Nitro-op-Dimethylbenzoësäure. $KMnO_4$ oxydirt, in der Kälte, zu Nitro-m-Xylylglyoxylsäure.

b. 2-Nitroderivat. *B.* Siehe das 6-Nitroderivat (Claus). — Lange Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 72°. Wird von $KMnO_4$ zu 3-Nitro-2,4-Dimethylbenzoësäure oxydirt.

2,6-Dinitromethyl-m-Xylylketon $C_{10}H_{10}N_2O_5 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.CO.CH_3$. *B.* Man trägt in kleinen Portionen (1 Thl.) Methyl-m-Xylylketon in ein auf — 10 bis — 15° gekühltes Gemisch aus (3 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) und (6 Thln.) Vitriolöl ein, wobei die Temperatur nicht über 0° steigen darf (Claus, *J. pr.* [2] 41, 500). Daneben entsteht in geringer Menge, Dinitrodimethylphenylnitrosomethylketon (s. u.), das, beim Behandeln mit Aether, ungelöst zurückbleibt. — Lange, blafsgelbe Nadeln. Schmelzp.: 96°. Zersetzt sich in höherer Temperatur unter Explosion. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

2,6-Dinitrodimethylphenylnitrosomethylketon $C_{10}H_8N_3O_6 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.CO.C(N.OH)$. *B.* Beim Behandeln von Methyl-m-Xylylketon mit Salpeterschwefelsäure oberhalb 0° (Claus, *J. pr.* [2] 41, 501). — Glänzende, mikroskopische Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 209°. Unlöslich in Aether. $KMnO_4$ oxydirt zu 3,5-Dinitro-2,4-Dimethylbenzoësäure.

6-Aminomethyl-m-Xylylketon $C_{10}H_{13}NO = (CH_3)_2.C_6H_2(NH_2).CO.CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitromethyl-m-Xylylketon mit Zinn und Salzsäure (Claus, *J. pr.* [2] 41, 498). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°. — $C_{10}H_{13}NO.HCl$. Lange Nadeln. — $(C_{10}H_{13}NO.HCl)_2$. $PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Blättchen.

10. ***1,4-Dimethyl-2-Aethanoylphen, 2-Methyl-1,4-Xylylketon*** $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Man überschichtet 100 g $AlCl_3$ mit CS_2 und giefst allmählich ein Gemisch aus 100 g p-Xylol und 75 g Acetylchlorid hinzu (Claus, Wollner, *B.* 18, 1856). Beim Schmelzen von Bis-1,4-Dimethophenylpropandion(1,3) mit Natron (Béhal, Auger, *Bl.* [3] 9, 702). — Bleibt bei — 14° flüssig. Siedep.: 224—225°; spec. Gew. = 0,9962 bei 19°; 1,0154 bei 0°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Isoxylylsäure und Methylphtylsäure(?). Mit verdünntem $KMnO_4$ entsteht zunächst p-Xylylglyoxylsäure und dann Isoxylylsäure und Methylphtalsäure.

Das **Oxim** schmilzt bei 58° (Claus, *J. pr.* [2] 46, 479).

Methyl-5-Brom-1,4-Xylylketon $C_{10}H_{11}BrO = CH_3.CO.C_6H_2Br(CH_3)_2$. *B.* Aus Brom-p-Xylol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (Schöpff, *B.* 24, 3770). — Krystalle. Schmelzp.: 39°. Siedep.: 270—275°.

1,4-2-Xylylformoxim $C_{10}H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH:N.OH$. *B.* Aus Methyl-1,4-Xylylketon, wie bei 1,2-4-Xylylformoxim (Söderbaum, *B.* 27, 661). — Zolllange Nadeln (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in siedendem Ligroïn.

Acetat $C_{12}H_{15}NO_4 = (CH_3)_2C_6H_3.CO.CH(OH).N(OH).C_2H_3O$. *B.* Man löst 1,4-2-Xylylformoxim in Acetylchlorid und trägt das Produkt allmählich in Eiswasser ein (Söderbaum, *B.* 27, 661). — Warzen (aus Aceton). Schmelzp.: 135—136°. Ziemlich leicht löslich in Aether und siedendem Benzol, leichter in Alkohol und heifsem Aceton. KCN erzeugt das Triketon $C_{20}H_{20}O_4$.

4. Ketone $C_{11}H_{14}O$.

1. ***1¹-Pentylonphen, Butylphenylketon*** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Propylbenzoylessigsäureäthylester $C_6H_5.CO.CH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$

mit verdünnter alkoholischer Kalilauge (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 161). — Flüssig. Siedep.: 236—238° bei 720 mm.

1[5]-Brombutylphenylketon $C_{11}H_{13}BrO = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$. *B.* Beim Uebergiefsen von Phenyldehydrohexoncarbonsäure mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure (PERKIN, *Soc.* 51, 732). $C_{12}H_{12}O_3 + HBr = C_{11}H_{13}BrO + CO_2$. Phenyldehydrohexon $C_{11}H_{12}O$ (S. 160) löst sich, unter Wärmeentwickelung, in höchst konc. HBr unter Bildung von $C_{11}H_{13}BrO$ (PERKIN). — Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von alkoholischem Kali in HBr und Phenyldehydrohexon zerlegt.

1[4],1[5]-Dibrombutylphenylketon $C_{11}H_{12}Br_2O = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Allylacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.C_3H_5$ in Eisessig mit Brom (PERKIN, *Soc.* 45, 188). — Dickflüssig.

Tribromderivat $C_{11}H_{11}Br_3O$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung des Dibromderivates $C_{11}H_{12}Br_2O$ in Eisessig mit Brom (PERKIN). — Vierseitige Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$.

Pentylol-1[5]-onphen, Oxybutylphenylketon, Benzoylbutylalkohol $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Bei 6—8stündigem Kochen von frisch gefällter Phenyldehydrohexoncarbonsäure mit Wasser (PERKIN, *Soc.* 51, 733; 57, 309). $C_6H_5.CO_2H.C \begin{matrix} C.O & CH_2 \\ C.CH_2 & CH_2 \end{matrix} + H_2O = C_{11}H_{14}O_2 + CO_2$. Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Oel, das langsam zu Tafeln erstarrt (aus Wasser). Schmelzp.: 40—41°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Verliert, beim Stehen über H_2SO_4 im Vakuum, Wasser und geht in Phenyldehydrohexon $C_{11}H_{12}O$ über.

Oxim $C_{11}H_{15}NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).C_4H_8.OH$. Dickes Oel, das im Exsiccator langsam zu mikroskopischen Tafeln erstarrt. Schmelzp.: 56—57° (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 311). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

2. ***1[3]-Methobutylon(1[1])phen, Isobutylphenylketon*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und isovaleriansaurem Calcium (POPOW, *A.* 162, 153). Bei mehrstündigem Kochen von Isopropylbenzoylessigsäureäthylester mit verdünntem alkoholischem Kali (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 165). Aus Benzol, Isovalerylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 489). — Flüssig. Siedep.: 225—226°; spec. Gew. = 0,993 bei 17,5° (P.); Siedep.: 227—228° bei 720 mm (P., C.). Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure, Isobuttersäure und Essigsäure oxydirt.

Oxim $C_{11}H_{15}NO = C_6H_5.C(:N.OH).C_4H_9$. Grofse Säulen. Schmelzp.: 74° (CLAUS).

Methobutylonphendiol, Isobutyl-p-Dioxyphenylketon, Isovalerylhydrochinon $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von Isovalerylchinhydron $C_6H_4O_2 + C_4H_9.CO.C_6H_3(OH)_2$ mit SO_2 (KLINGER, STANDKE, *B.* 24, 1345). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 115°.

Dibenzoat $C_{25}H_{22}O_5 = C_4H_9.CO.C_6H_3(O.C_7H_5O)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105° (KLINGER, STANDKE).

3. ***Isopropylbenzylketon*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH(CH_3)_2$. Giebt, bei der Oxydation, Benzoësäure und Isobuttersäure (POPOW, FUCHS).

4. ***1[2]-Methobutylon(1[3])-phen, α-Methylbenzylaceton*** $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei der Destillation von α-methylhydrozimmtsaurem Calcium mit Calciumacetat (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1884). — Oel. Siedep.: 238—239° (kor.).

5. ***Methylmethopropylon(4[1])phen, Isopropyl-p-Tolylketon, 4-Methophenylmethylpropanon*** $CH_3.C_6H_4.CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 120 g Toluol, 100 g Isobutyrylchlorid und 125 g $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 480). — Flüssig. Siedep.: 235—236°.

Das **Oxim** schmilzt bei 92° (CL.).

6. ***1,4-Aethanoylpropylphen, p-Acetopropylbenzol*** $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Aus 60 g Propylbenzol, 75 g Acetylchlorid und 60 g $AlCl_3$ (WIDMAN, *B.* 21, 2224). — Flüssig. Siedep.: 259° (i. D.) bei 765 mm; spec. Gew. = 0,9785 bei 15°. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Terephtalsäure und von verdünnter HNO_3 zu p-Propylbenzoësäure und Terephtalsäure oxydirt.

Oxim $C_{11}H_{15}NO = C_3H_7.C_6H_4.C(N.OH).CH_3$. Grofse, rhomboïdale Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 43—44° (WIDMAN).

3-Nitroacetopropylbenzol $C_{11}H_{13}NO_3 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CO.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Acetopropylbenzol in ein eiskaltes Gemisch aus 5 Thln. Salpeter-

säure (spec. Gew. = 1,53) und 5 Thln. Vitriolöl (WIDMAN, *B.* 21, 2226). — Gelbliches Oel. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu m-Nitro-p-Propylbenzoësäure oxydirt.

Oxim $C_{11}H_{14}N_2O_3 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).C(N.OH).CH_3$. Spitze Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86° (WIDMAN). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Benzol.

Oxim des 3-Aminoacetopropylbenzols $C_{11}H_{16}N_2O = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).C(N.OH).CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Eisenvitriollösung in eine, mit Natron versetzte, Lösung des Hydroxylaminderivates $C_3H_7.C_6H_3(NH_2).C(N.OH).CH_3$ (WIDMAN). — Gelbe Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

7. ***1,4-Methoäthyläthanoylphen, p-Acetocumol*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Aus Cumol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (WIDMAN, *B.* 21, 2225). — Flüssig. Siedep.: 252 bis 254° (i. D.) bei 756 mm; spec. Gew. = 0,9755 bei 15°.

Oxim $C_{11}H_{15}NO = C_3H_7.C_6H_4.C(N.OH).CH_3$. Vierseitige, rhombische Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70—71° (WIDMAN).

Nitroacetocumol $C_{11}H_{13}NO_3 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CO.CH_3$. *B.* Beim Nitriren von p-Acetocumol (WIDMAN, *B.* 21, 2227). — Lange, vierseitige Prismen (aus benzolhaltigem Ligroïn). Schmelzp.: 49°. Schwer löslich in Ligroïn, äufserst leicht in Benzol. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen m-Nitrocuminsäure und m-Nitrooxyisopropylbenzoësäure.

Oxim $C_{11}H_{14}N_2O_3 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).C(N.OH).CH_3$. Glänzende Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp: 116—117°. Fast unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in warmem Benzol.

Oxim des Aminoacetocumols $C_{11}H_{16}N_2O = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).C(N.OH).CH_3$. *B.* Beim Behandeln des Hydroxylaminderivates des Nitroacetocumols mit Eisenvitriol und Natronlauge (WIDMAN, *B.* 21, 2229). — Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzpunkt: 95°.

8. ***1,3-Dimethyl-4¹-Propanonphen, Aethyl-(m-)2,4-Xylylketon, Propiono-m-Xylon*** $C_2H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 238—239° (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 140). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. $KMnO_4$ oxydirt zunächst zu 2,4-Xylylglyoxylsäure. — Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei 126°.

Oxim $C_{11}H_{15}NO = C_2H_5.C(:N.OH).C_6H_3(CH_3)_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 72° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 475).

9. ***1,4-Dimethyl-2¹-Propylonphen, Aethyl-p-Xylylketon*** $C_2H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Xylol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, FICKERT, *B.* 19, 3183). — Flüssig. Siedep.: 237—238°. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, om-Dimethylbenzoylessigsäure $C_{11}H_{12}O_3$ und Xylylcarbonsäure.

10. ***1,2,4-Trimethyl-5-Aethanoylphen, Methylpseudocumylketon, Methyl-2,4,5-Trimethylphenylketon*** $CH_3.CO.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Pseudocumol mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 509). — Prismen. Schmelzp.: 10°. Siedep.: 246 bis 247°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Verd. Chamäleonlösung oxydirt bei 12—14° zu Pseudocumylglyoxylsäure.

11. ***1,3,5-Trimethyläthanoylphen, Methylmesitylen, Acetylmesitylen*** $CH_3.CO.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Wie bei Acetoxylol. — Flüssig. Siedep.: 235° (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 504; DITTRICH, V. MEYER, *A.* 264, 138). Spec. Gew. = 0,9889 bei 0° (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 703). Verdünnte Chamäleonlösung erzeugt Mesitylglyoxylsäure und Trimethylbenzoësäure. Beim Stehen mit konc. HNO_3 entsteht Dimesityldinitrosacyl $C_{22}H_{22}N_2O_4$. Beim Erhitzen mit $NH_3O.HCl$ und Alkohol auf 160° entsteht Acetylmesidin.

5. Ketone $C_{12}H_{16}O$.

1. ***1³-Hexylonphen*** $C_3H_7.CO.C_2H_4.C_6H_5$. **1³-Hexylonphenol(2), Propyldihydro-o-Cumarketon** $C_{12}H_{16}O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.C_3H_7$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Umschütteln, von 250 g Natriumamalgam (von 3%) in, in Wasser suspendirtes, Propyl-o-Cumarketon (20 g) (HARRIES, BUSSE, *B.* 29, 376). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 74—75°. 1 ccm siedender Alkohol löst 1 g. Leicht löslich in Aether u. s. w., aufser in Ligroïn. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Beim Kochen mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure entsteht das Anhydrid des Phenolalkohols $C_{12}H_{18}O_2$.

2. ***1⁴-Methopentylon(1¹)-phen, Isoamylphenylketon*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Isobutylbenzoylessigsäureäthylester mit verdünntem alko-

holischen Kali (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 166). — Flüssig. Siedep.: 240—241° bei 720 mm.

3. ***1²-Aethylobutylon(1¹)-phen, Diäthylacetophenon*** $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Diäthylbenzoylessigsäure $C_6H_5.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$ mit verdünntem alkoholischen Kali (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2131; PERKIN, *Soc.* 45, 185). — Erstarrt nicht bei 0°. Siedep.: 229—231° (bei 710 mm).

4. ***Aethylbutylonphen, 3-Propyläthylphenylketon*** $CH_3.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.C_2H_5$. *B.* Diäthylbenzoyläthylmethan $C_2H_5.CH(CO.C_6H_4.C_2H_5)_2$ wird, von Alkalien, in p-Aethylbenzoësäure und das Keton $C_{12}H_{16}O$ gespalten (BÉHAL, AUGER, *B.* 23 [2] 175). — Siedep.: 150° bei 20 mm; spec. Gew. = 0,98 bei 0°.

5. ***Butyläthanoylphen*** $C_4H_9.C_6H_4.CO.CH_3$. **6-Oxy-3-Tertiärbutylacetophenonmethyläther** $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3O.C_6H_3[C(CH_3)_3].CO.CH_3$. *B.* Aus p-Tertiärbutylphenolmethyläther, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (DAINS, *Am.* 17, 115). — Bleibt bei —18° flüssig. Siedep.: 262—265° bei 749 mm.

Oxim $C_{13}H_{19}NO_2 = CH_3O.C_6H_3(C_4H_9).C(N.OH).CH_3$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 113—114° (DAINS).

6. ***1,3-Dimethylbutylon(4¹)phen, 4-Propyl-1,3-Xylylketon*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. Oel. Siedep.: 251° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 474). Leicht löslich in Alkohol, Aether. Eisessig und Benzol. Riecht nach Terpentin. Wird von $KMnO_4$ zu op-Dimethylbenzoylameisensäure oxydirt.

7. ***1,4-Dimethylbutylon(2¹)phen, 2-Propyl-1,4-Xylylketon, Butyro-p-Xylon*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 249° (CLAUS. *J. pr.* [2] 46, 478).
Das **Oxim** schmilzt bei 47° (CLAUS).

8. ***1,2-Dimethylmethopropylon(4¹)phen, 4-Isopropyl-1,2-Xylyketon*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH(CH_3)_2$. Terpentinartig riechendes Oel. Siedep.: 255—258° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 484). — Das **Oxim** schmilzt bei 68° (CLAUS).

9. ***1,3-Dimethylmethopropylon(4¹)phen, 4-Isopropyl-1,3-Xylylketon*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH(CH_3)_2$. Oel. Siedep.: 244—245° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 482). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in der Kälte, entsteht m-Xylylglyoxylsäure.
Das **Oxim** schmilzt bei 97° (CLAUS).
Das **Phenylhydrazon** schmilzt bei 128—129° (CLAUS).

10. ***1,4-Dimethylmethopropylon(2¹)phen, 2-Isopropyl-1,4-Xylylketon*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH(CH_3)_2$. Nach Champignons riechendes Oel. Siedep.: 239—240° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 484). — Das **Oxim** schmilzt bei 76° (CLAUS).

11. ***Methyl-o-Cymylketon*** $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).CO.CH_3$. Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 256—260° (CLAUS, *J. pr.* [2] 47, 420). Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung entstehen, in der Kälte, o-Cymyl-4-Carbonsäure $C_{11}H_{14}O_2$ und 1-Methyl-(2,4-)Isophtalsäure.

Oxim $C_{12}H_{17}NO = CH_3.C_6H_3(C_3H_7).C(:N.OH).CH_3$. Dickes Oel (CLAUS, *J. pr.* [2] 47, 421).

12. ***4-Methyl-1,3-Cymylketon*** $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).CO.CH_3$. *B.* Aus 1,3-Cymol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 491). — Erstarrt nicht bei —25°. Siedepunkt: 248—252°. $KMnO_4$ oxydirt erst zu 1-Methyl-3-Propyl-4-Benzoylameisensäure, dann zu Trimellithsäure.

13. ***Methyl-2-Aethanoyl-4-Methoäthylphen, o-Methyl-p-Propylacetylbenzol*** $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3).CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cymol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 19, 232; *J. pr.* [2] 42, 508). — Flüssig. Siedep.: 249—250°. Wird durch $KMnO_4$ in die Säure $(CH_3,C_3H_7).C_6H_3.CO.CO_2H$ übergeführt.

14. ***1,2,3,4-Tetramethyläthanoylphen, Methyl-v-Durylketon*** $CH_3.CO.C_6H(CH_3)_4$. *B.* Aus 1,2,3,4-Tetramethylbenzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, FRÖHLICH, *J. pr.* [2] 38, 231). — Braunes Oel von aromatischem Geruch. Stark lichtbrechend. Siedep.: 258—260°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Liefert ein bei 129° schmelzendes Phenylhydrazinderivat. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht zunächst v-Durylglyoxylsäure und dann Tetramethylbenzoësäure.

15. ***1,2,3,5-Tetramethyläthanoylphen, Methyl-a-Durylketon*** $CH_3.CO.C_6H(CH_3)_4$. *B.* Aus 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, FOECKING,

B. 20, 3098), in Gegenwart von CS_2 (Baum, V. Meyer, *B.* 28, 3213). — Flüssig. Siedep.: 253—255°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

16. ***1,2,4,5-Tetramethyläthanoylphen, Methyl-s-Durylketon*** $CH_3.CO.C_6H(CH_3)_4$. *B.* Aus s-Tetramethylbenzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (Claus, Foecking, *B.* 20, 3101). Bei einstündigem Kochen von Diacetyldurol mit CS_2 (Baum, V. Meyer, *B.* 28, 3213). — *D.* Man kocht 1 Stunde lang je 1 g Durol mit 2,5 g Acetylchlorid, 1 g $AlCl_3$ und 15 ccm CS_2 (V. Meyer, *B.* 29, 847). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 73°; Siedep.: 255—260°.

6. Ketone $C_{13}H_{18}O$.

1. ***Heptylon(1¹)phen, Phenylhexylketon*** $C_6H_5.CO.C_6H_{13}$. *B.* Aus Benzol, Oenanthylchlorid und $AlCl_3$ (Auger, *Bl.* 47, 50; Krafft, *B.* 19, 2987). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 17°; Siedep.: 270° bei 740 mm (A.); 155° bei 15 mm (Kr.).

Oxim $C_{13}H_{18}N.OH$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 55° (Auger).

Dimethylaminophenylhexylketon $C_{15}H_{23}NO = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO.C_6H_{13}$. *B.* Entsteht, neben der Base $C_{19}H_{26}(N.CH_3)_2$, beim Eintröpfeln von Oenanthylchlorid in ein Gemisch aus Dimethylanilin und $ZnCl_2$ (Auger, *Bl.* 47, 47). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48,5°; Siedep.: 190° bei 20 mm.

Oxim $C_{15}H_{23}N.OH$. Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 99° (Auger, *Bl.* 47, 47).

Nitroderivat $C_{15}H_{22}N_2O_3 = N(CH_3)_2.C_6H_3(NO_2).CO.C_6H_{13}$. *B.* Beim Auflösen von Dimethylaminophenylhexylketon in kalter, konc. HNO_3 (Auger). — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°.

2. ***1⁵-Methohexylon(1³)phen*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$. **Tetrabromderivat** $C_{13}H_{14}Br_4O = (CH_3)_2.CBr.CHBr.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$ s. S. 173.

3. ***Propylbutylonphen, Cumylaceton*** $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Cumenylpropionsäure $C_{12}H_{16}O_2$, beim Erwärmen von Cumylacetessigester (erhalten aus Natriumacetessigester mit Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$) mit konc. Kalilauge (Widman, *B.* 22, 2270). — Flüssig. Siedep.: 260—265° (kor.) bei 758 mm. Wird von Natriumhypobromitlösung nicht angegriffen. $KMnO_4$ oxydirt zu Cuminsäure.

Oxim $C_{13}H_{19}NO = C_{13}H_{18}(N.OH)$. Lange, glänzende Prismen (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 56—57° (Widman).

4. ***Methyl-2-Propylpropylon(4¹)phen, Aethyl-o-Cymylketon*** $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).CO.C_2H_5$. Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 266—269° (Claus, *J. pr.* [2] 47, 425).

5. ***Methylmethoäthyl(4)propylon(2¹)phen, Aethyl-p-Isocymylketon, Propiono-p-Isocymon*** $C_2H_5.CO.C_6H_3(CH_3).CH(CH_3)_2$. *B.* Aus (100 g) Cymol, (100) Propionylchlorid, gelöst in CS_2, und (100 g) $AlCl_3$ (Claus, *J. pr.* [2] 43, 532). — Flüssig. Siedep.: 254°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. $KMnO_4$ oxydirt zuerst zu p-Cymyl-α-Ketoncarbonsäure $C_{10}H_{13}.CO.CO_2H$, dann zu Methylisophtalsäure. Schwefelammonium erzeugt bei 270° op-Dipropyltoluol $(C_3H_7)_2.C_6H_3.CH_3$.

Oxim $C_{13}H_{19}NO = C_3H_7.C_6H_3(CH_3).C(:N.OH).C_2H_5$. Dickes Oel (Claus, *J. pr.* [2] 46, 486).

6. ***Pentamethyläthanoylphen, Methylpentamethylphenylketon*** $CH_3.CO.C_6(CH_3)_5$. *B.* Man übergiefst 75 g $AlCl_3$ mit CS_2 und giebt, unter Kühlung auf 0°, allmählich eine Lösung von (70 g) Pentamethylbenzol in (50 g) Acetylchlorid hinzu (Jacobsen, *B.* 22, 1218). Man giefst sofort in viel Wasser und destillirt das Keton im Dampfstrom über. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Siedep.: 285—286°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Wird von $KMnO_4$, in der Kälte, zu Pentamethylphenylglyoxylsäure $(CH_3)_5.C_6.CO.CO_2H$ oxydirt.

7. ***1,2,4,5-Tetramethylpropanoylphen, Propionyldurol*** $CH_3.CH_2.CO.C_6H(CH_3)_4$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 100° von 1 g Durol mit 12,5 g Propionylchlorid und $AlCl_3$ (Baum, V. Meyer, *B.* 28, 325). — Schmelzp.: 79°. Siedep.: 265—270°.

7. Ketone $C_{14}H_{20}O$.

1. ***Methyl-4¹-Heptylonphen, p-Tolylhexylketon*** $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_{13}$. *B.* Aus Oenanthsäurechlorid, Toluol und $AlCl_3$ (Kipping, Russel, *Soc.* 67, 504). — Tafeln. Schmelzpunkt: 42—43°. Beim Kochen mit P_2O_5 entsteht $C_{14}H_{18}$.

Oxim $C_{14}H_{21}NO = C_7H_7.C(N.OH).C_6H_{13}$. Oel (K., R.).

2. ***Methyl-4-Methoäthyl-2¹-Butylonphen, Propyl-p-Isocymylketon, Butyro-p-Isocymol*** $C_3H_7.CO.C_6H_3(CH_3).CH(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 265—266° (CLAUS, *J. pr.* [2] 43, 536). $KMnO_4$ oxydirt zu Cymyl-α-Ketoncarbonsäure $C_{12}H_{14}O_3$.

Oxim $C_{14}H_{21}NO = (CH_3)_2CH.C_6H_3(CH_3).C(:N.OH).CH_2.CH_2.CH_3$. Dickes Oel (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 487).

3. ***Methyl-2-Propylmethopropylon(4¹)phen, Propyl-o-Cymylketon*** $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).CO.CH(CH_3)_2$. Oel. Siedep.: 285—287° (CLAUS, *J. pr.* [2] 47, 425).

4. ***Methyl-4-Methoäthylmethopropylon(2¹)phen, 2-Isopropyl-1,4-Isocymylketon*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CO.CH(CH_3)_2$. Oel. Siedep.: 259°; spec. Gew. = 0,957 bei 19° (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 485). Wird von Jod (und Phosphor) zu 4-Isopropyl-2-Isobutyltoluol $C_{13}H_{20}$ reduzirt.

Oxim $C_{14}H_{20}.N.OH$. Dickes Oel (CLAUS).

8. Methyl-4-Methoäthylmethopropylon(2¹)phen, 2-Isobutyl-1,4-Isocymylketon

$C_{15}H_{22}O = (CH_3)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Isocymol, Isovalerylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *J. pr.* [2] 46, 488). — Oel. Siedep.: 270—272°; spec. Gew. = 0,944 bei 19°.

Oxim $C_{15}H_{23}NO = C_{15}H_{22}:N.OH$. Oel (CLAUS).

9. Hexadekanylon(1¹)phen, Phenylpentadekylketon

$C_{22}H_{36}O = C_6H_5.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 1½ Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 1 Thl. Palmitylchlorid und 2 Thln. Benzol (KRAFFT, *B.* 19, 2982). — Grofse, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°; Siedep.: 250,5—251° bei 15 mm. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether. Gröfsere Stücke der geschmolzenen und erstarrten Substanz leuchten intensiv beim Zerschneiden oder Zerbrechen (KRAFFT, *B.* 21, 2266). Liefert, bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch, Benzoësäure und Pentadekylsäure.

Pentadekyl-p-Anisylketon $C_{23}H_{38}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 30 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 42 g Anisol und 31 g Palmitylchlorid (KRAFFT, *B.* 21, 2269). — Schmelzp.: 70,5°. Siedep.: 279—280° bei 15 mm. Bei längerem Kochen mit verdünnter HNO_3 entsteht Anissäure.

Pentadekyl-p-Phenetylketon $C_{24}H_{40}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus Palmitylchlorid, Phenyläthyläther und $AlCl_3$ (KRAFFT). — Grofse, silberglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 69°; Siedep.: 288—289° bei 15 mm. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Bei der Oxydation durch verdünnte HNO_3 entsteht p-Aethoxylbenzoësäure.

Pentadekyldimethylresorcinketon $C_{24}H_{40}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus 3 Thln. Resorcindimethyläther, 2 Thln. Palmitylchlorid und 2 Thln. $AlCl_3$ (KRAFFT, *B.* 21, 2270). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 63,5°; Siedep.: 289—290° bei 15 mm.

10. Methylhexadekylon(4¹)phen, p-Tolylpentadekylketon

$C_{23}H_{38}O = CH_3.C_6H_4.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. $AlCl_3$ in ein abgekühltes Gemisch von 2 Thln. Toluol und 1 Thl. Palmitylchlorid (KRAFFT, *B.* 21, 2266). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°; Siedep.: 262° (i. D.) bei 15 mm. Die geschmolzene und erstarrte Substanz entwickelt ein blaugrünes Licht beim Zerbrechen oder Zerreiben. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit verdünnter HNO_3, p-Toluylsäure.

11. 1,3-Dimethylhexadekylon(4¹)phen, m-Xylylpentadekylketon

$C_{24}H_{40}O = (CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_{15}H_{31}$. *B.* Aus m-Xylol, Palmitylchlorid und $AlCl_3$ (KRAFFT, *B.* 21, 2269). — Erstarrt im Kältegemisch zu Blättchen. Schmelzp.: 37°; Siedep.: 268—269° bei 15 mm. Wird von verdünnter HNO_3 zu Xylylsäure oxydirt.

12. Methyloktodekylon(4¹)phen, p-Tolylheptadekylketon

$C_{25}H_{42}O = CH_3.C_6H_4.CO.C_{17}H_{35}$. *B.* Aus Toluol, Stearylchlorid und $AlCl_3$ (KRAFFT, *B.* 21, 2268). — Krystalle. Schmelzp.: 67°; Siedep.: 278° (i. D.) bei 15 mm. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether und Benzol. Wird von verdünnter HNO_3 zu p-Toluylsäure oxydirt.

D. Ketone $C_nH_{2n-10}O$.

Gesättigte Ketone $C_nH_{2n-10}O$ (Hydrindone) entstehen beim Auflösen in heifsem Vitriolöl von β-Derivaten der Hydrozimmtsäure oder Substitutionsprodukten jener Säure mit Cl, Br, CH_3, aber nicht mit NH_2 im Kerne (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1887). $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CO_2H = C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right>CH.CH_3 + H_2O$. — $C_6H_4Br.CH_2.CH_2.CO_2H = C_6H_3Br\left<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right>CH_2 + H_2O$. — $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H = CH_3.C_6H_3\left<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right>CH_2 + H_2O$.

I. Ketone C_9H_8O.

1. ***Propenoylphen, Vinylphenylketon*** $C_6H_5.CO.CH:CH_2$. *B.* Man tröpfelt 20 g Akrylsäurechlorid, gelöst in 34 g Benzol, in ein Gemisch aus 20 g $AlCl_3$ und 60 g CS_2 (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 199). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 42°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Verbindet sich langsam mit $NaHSO_3$.

2. ***Indanon(5), α-Hydrindon*** $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right>CH_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von (5 g) o-Cyanbenzylessigsäureäthylester mit (10 ccm) konc. Salzsäure (GABRIEL, HAUSMANN, *B.* 22, 2018). $CN.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = C_9H_8O + NH_3 + CO_2 + C_2H_5.OH$. Bei der Destillation von Hydrozimmtsäure-o-Carbonsäure (KÖNIG, *A.* 275, 342). Entsteht, neben einem Ketone $C_{18}H_{15}ClNO$, bei etwa $^1/_2$stündigem Behandeln, unter zeitweiligem Erwärmen, von 25 g Phenpropionsäurechlorid, gelöst in 40 g Ligroïn, mit 25 g $AlCl_3$ (KIPPING, *Soc.* 65, 485). — Rhomboëdrische Tafeln. Schmelzp.: 40°. Siedep.: 243 bis 245°; 111—116° bei 23 mm. Spec. Gew. = 1,1011 bei 45°; 1,0908 bei 80°; magnet. Drehungsvermögen bei 50,1° = 13,65. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von verd. HNO_3 leicht zu Phtalsäure oxydirt. Durch Destillation mit Zinkstaub oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 230° entsteht derselbe Kohlenwasserstoff. PCl_5 erzeugt Dichlorinden $C_9H_6Cl_2$. Mit einer kalten Lösung von BrONa entsteht Dibromindanon, beim Erhitzen damit auf 100° entsteht aber eine Verbindung $C_{18}H_{12}O_3$ (sehr schwer lösliche Nadeln; schmilzt bei 250—260° unter Zersetzung) (REVIS, KIPPING, *Proceed. chem. soc.* No. 157, 214). Liefert, mit HNO_2, ein Nitrosoderivat. Geht leicht Kondensationen ein. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entstehen Truxen $C_{18}H_{12}$ und Anhydrobishydrindon $C_{18}H_{14}O$. Mit Benzaldehyd und wenig alkoholischem Kali entsteht Benzylidenindanon.

Oxim $C_9H_9NO = C_9H_8N.OH$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146° (HAUSMANN); 144—144,5° (KÖNIG, *A.* 275, 344). Bei längerem Kochen der ätherischen Lösung mit PCl_5 erfolgt Umwandlung in das isomere Hydrocarbostyril (Bd. II, S. 1363).

Chlorhydrindon $C_9H_7ClO = C_6H_3Cl\left<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right>CH_2$. a. 2-Chlorderivat. *B.* Beim Lösen von (10 g) m-Chlorhydrozimmtsäure in (160 g) auf 150—170° erwärmtem Vitriolöl (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1893). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 95°. Siedep.: 274°. Riecht pfefferminzartig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig und Benzol. Verd. Salpetersäure oxydirt zu 4-Chlorphtalsäure.

b. 3-Chlorderivat. *B.* Beim Eintragen von p-Chlorhydrozimmtsäure in Vitriolöl bei 180° (MIERSCH, *B.* 25, 2112). — Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 79—80°.

Dichlorhydrindon $C_9H_6Cl_2O$. *B.* Man sättigt eine schwach siedende Lösung von (1 Thl.) α-Hydrindon in (10 Thln.) Eisessig mit Chlor (KÖNIG, *A.* 275, 346). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 74—74,5°.

6,6,7-Trichlorhydrindon, Phenylentrichloräthylenketon $C_9H_5Cl_3O = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CHCl\end{matrix}\right>CCl_2$. *B.* Beim Behandeln von Trichlordiketohydronaphtalin (s. β-Naphtochinon) oder 6,6,7-Trichlorindanolmethylsäure (s. Bd. II, S. 1661) mit verdünnter Chromsäure (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2894). Man wäscht das Produkt mit Soda und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. — Dicke, zugespitzte Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 58—59°. Schwer löslich mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Löst sich in Natron unter Bildung von Dichlorvinylbenzoësäure $C_9H_6Cl_2O_2$. Hydroxylamin wirkt nicht ein. Liefert mit Methylamin dasselbe Derivat wie das Keton $C_9H_4Cl_2O$ (S. 167).

6,6,7,7-Tetrachlorhydrindon, Phenylentetrachloräthylenketon $C_9H_4Cl_4O = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\\CCl_2\end{matrix}\right>CCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine warme, eisessigsaure Lösung

von Dichlorindenon (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2053). Man lässt einige Zeit stehen und verdunstet dann an der Luft. Man sättigt eine siedende Lösung von 1 Thl. α-Hydrindon in 1 Thl. Eisessig mit Chlor (KÖNIG, *A.* 275, 346). Beim Erhitzen von Chlorketoindencarbonsäure $C_{10}H_5ClO_3$ im Chlorstrome auf 200° (ZINCKE, ENGELHARDT, *A.* 283, 355). — Große, monokline Krystalle oder dicke Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 107—108°, sublimirt aber schon früher (Z., F.); Schmelzp.: 104,5—105,5° (K.). $SnCl_2$ entzieht 2 Atome Chlor und regenerirt das Keton $C_9H_4Cl_2O$. Beim Erwärmen mit schwacher, alkoholhaltiger Natronlauge entsteht o-Trichlorvinylbenzoësäure $C_9H_5Cl_3O_2$. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin.

Perchlorhydrindon $C_9Cl_8O = C_6Cl_4\langle{CO \atop CCl_2}\rangle CCl_2$. *B.* Bei 5—6stündigem Erhitzen auf 180° von Hexachlorindenon C_9Cl_6O mit überschüssiger HCl und Braunstein (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 267). — Warzen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 112—113°. Leicht löslich in Aether, Eisessig und Benzol. $SnCl_2$ reduzirt zu Perchlorindenon. Natronlauge erzeugt Heptachlor-o-Vinylbenzoësäure.

Bromhydrindon $C_9H_7BrO = C_6H_3Br\langle{CH_2 \atop CO}\rangle CH_2$. a. 1-Bromderivat. *B.* Aus 1 Thl. o-Bromhydrozimmtsäure und 20 Thln. Vitriolöl bei 180° (MIERSCH, *B.* 25, 2110). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95,5—96,5°.

b. 2-Bromderivat. *B.* Man löst (3,5 g) m-Bromhydrozimmtsäure in (100 g) auf 145° erhitztem Vitriolöl (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1891). Nach erfolgter Lösung gießt man sofort auf Schnee. — Nadeln. Schmelzp.: 122—123°.

c. 3-Bromderivat. *B.* Aus p-Hydrozimmtsäure und Schwefelsäure bei 145° (MILLEE, ROHDE, *B.* 23, 1892). — Feine, mikroskopische Nädelchen. Schmelzp.: 111 bis 112°.

d. 6-Bromderivat (?). *B.* Beim Stehen einer eisessigsauren Lösung von Indanon mit (2 At.) Brom (KIPPING, *Soc.* 65, 500). — Farnkrautähnliche Gebilde (aus Ligroïn). Schmelzp.: 38—39°. Nicht destillirbar. Kaltes alkoholisches Kali erzeugt eine Verbindung $C_{18}H_{13}BrO_2$ (REVIS, KIPPING, *Proceed. chem. soc.* Nr. 157, 214).

Dibromhydrindon $C_9H_6Br_2O$. *B.* Aus (1,3 g) Hydrindon und (3,2 g) Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (HAUSMANN, *B.* 22, 2025). — Orthorhombische (MARSHALL, *Soc.* 69, 501) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133—134°. Leicht löslich in warmem Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Tribenzoylenbenzol (s. Bd. II, S. 2040).

6,6,7,7-Tetrabromhydrindon $C_9H_4Br_4O = C_6H_4\langle{CO \atop CBr_2}\rangle CBr_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Dibromindenon $C_6H_4\langle{CO \atop CBr_2}\rangle CBr$ (S. 168) in $CHCl_3$ mit Brom (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 142). — Glänzende Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 214°. Geht, beim Kochen mit Alkohol, in Dibromindon über. Alkoholisches Natron bewirkt Spaltung in HBr und Tribromvinylbenzoësäure $C_9H_5Br_3O_2$.

Oxim $C_9H_5Br_4NO = C_6H_4\langle{C(N.OH) \atop CBr_2}\rangle CBr_2$. Schmelzp.: 214° (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 143).

Dichlor-6,7-Dibromhydrindon $C_9H_4Cl_2Br_2O = C_6H_4\langle{CO \atop CClBr}\rangle CClBr$. *B.* Aus Dichlorindon und Brom (ZINCKE, FRÖHLICH, *B.* 20, 2055). Beim Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung von Dibromindenon (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 145). — Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 125—126°. Giebt an SO_2, KJ und $SnCl_2$ das Brom ab. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Dichlorindenon. Mit Anilin und NH_3O entstehen Derivate des Dichlorindenons. Schwache Natronlauge erzeugt o-Dichlorbromvinylbenzoësäure $C_9H_5Cl_2BrO_2$.

Hexachlor-6,7-Dibromhydrindon $C_9Cl_6Br_2O = C_6Cl_4\langle{CO \atop CClBr}\rangle CClBr$. *B.* Beim Erwärmen, im Rohr, auf 40—50° von Perchlorindon mit Brom (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 268). — Kleine Krystallkörner. Schmelzp.: 148—149°.

3-Jodhydrindon $C_9H_7JO = C_6H_3J\langle{CO \atop CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Aus p-Hydrozimmtsäure und Vitriolöl bei 180° (MIERSCH, *B.* 25, 2113). — Nadeln. Schmelzp.: 126—127°.

5-Isonitrosohydrindon $C_9H_7NO_2 = C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle C:N.OH$ (?). *B.* Beim Versetzen einer kalten, eisessigsauren Lösung von Indanon mit $NaNO_2$ (KIPPING, *Soc.* 65, 492). — Flache Nadeln oder Prismen (aus Benzol). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 218—220°, unter Zersetzung.

Nitrohydrindon $C_9H_7NO_3 = C_9H_7(NO_2)O$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Indanon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) bei höchstens 15° (KIPPING, *Soc.* 65, 495). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77—78°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

3. ***Indanon(6), β-Hydrindon*** $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle CO$. *B.* Bei der Destillation von o-phenyldiessigsaurem Calcium (SCHAD, *B.* 26, 222; BENEDIKT, *A.* 275, 353). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58° (SCH.); 61°, siedet, nicht unzersetzt bei 220—225° (B.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. $KMnO_4$ oxydirt zu Homophtalsäure.

Oxim $C_9H_9NO = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C:N.OH$. Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 152° (SCHAD), 155° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton.

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 120° (SCHAD).

2. Ketone $C_{10}H_{10}O$.

1. ***1¹-Butenylonphen, Methylcinnamylketon, Acetcinnamon, Benzylidenaceton, Benzalaceton*** $CH_3.CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Glühen eines Gemenges von essigsaurem und zimmtsaurem Calcium. Entsteht auch in geringer Menge beim Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Natrium und Methyljodid auf 120—130° oder beim Kochen von Zimmtaldehyd mit Holzgeist und $ZnCl_2$ (ENGLER, LEIST, *B.* 6, 254, 257; CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 2461). Wird leichter erhalten durch Eingießen von 10 Thln. (10procentiger) Natronlauge in ein Gemisch von 10 Thln. Bittermandelöl, 900 Thln. H_2O und 20 Thln. Aceton. Man lässt 2—3 lang kalt stehen, schüttelt dann mit Aether aus und destillirt, das in den Aether übergegangene Keton, im Vakuum (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 139, vgl. G. SCHMIDT, *B.* 14, 1461). — Stark glänzende, dicke Tafeln. Schmelzp.: 41 bis 42°; Siedep.: 260—262° (i. D.); 151—153° bei 25 mm. Spec. Gew. = 1,008. Mol.-Verbrennungswärme (fest) = 1258,1 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 420). Riecht cumarinartig. Bleibt, nach dem Schmelzen, lange flüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, viel weniger in Ligroïn. Löslich in Vitriolöl mit orangerother Farbe. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in den sekundären Alkohol $CH_3.CH(C_8H_9).OH$ über. Mit Natriumamalgam und verd. Essigsäure entsteht hauptsächlich Benzylaceton. Mit Aluminiumamalgam (und Aether) entsteht aber wesentlich 4,5-Diphenyloktandion(2,7). Verbindet sich leicht mit Kaliumdisulfit. Liefert, mit Bittermandelöl und Natron versetzt, das Keton $C_{17}H_{14}O$. Liefert, mit Natriummalonsäureester, das Natriumsalz des Phenyldihydroresorcylsäureesters $C_{13}H_{11}O_4.C_2H_5$. Mit Cyanessigester entsteht das Nitril dieser Säure; mit Acetessigester der Ester $C_{14}H_{13}O_3.C_2H_5$.

Oxim $C_{10}H_{11}NO = CH_3.C(N.OH).CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylidenaceton und NH_3O (JACOBY, *B.* 19, 1518; ZELINSKY, *B.* 20, 923). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 115 bis 116°; siedet fast unzersetzt bei 220° bei 100 mm. Zersetzt sich, bei der Destillation an der Luft, unter Abspaltung von NH_3. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen mit P_2O_5 entsteht Isochinolin.

Acetylderivat $C_{12}H_{13}NO_2 = CH_3.C(N.OC_2H_3O).CH:CH.C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90—91° (ZELINSKY, *B.* 20, 923).

Benzylidenacetonbenzoylhydrazin $C_{17}H_{16}N_2O = C_6H_5.CH:CH.C(CH_3):N.NH.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzylidenaceton mit 1 Mol. Benzhydrazid (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 306). — Seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp. 157°.

Bromid $C_{10}H_{10}Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.CH_3$. Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125° (CLAISEN, CLAPARÈDE). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Oxim $C_{10}H_{11}Br_2NO = CH_3.C(N.OH) CHBr.CHBr.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylidenacetoxim und Brom (ZELINSKY). — Krystalle (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 144—145°.

1¹-Chlorbenzylidenacetonoxim $C_{10}H_{10}ClNO = C_6H_5.CCl:CH.C(N.OH).CH_3$. *B.* Aus 1¹,2¹-Dichlorbenzylaceton und $NH_3O.HCl$, in alkalischer Lösung (GOLDSCHMIDT, *B.* 28, 1532). — Schmelzp.: 133°.

Isonitrosomethylcinnamylketon, Isonitrosobenzalaceton $C_{10}H_9NO_2 = C_6H_5.CH:CH.CO.CH:N.OH$. *B.* Aus Methylcinnamylketon mit Isoamylnitrit und etwas Salzsäure (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 529). Entsteht auch aus Isonitrosoaceton mit Benzaldehyd und alkoholfreiem Natriumäthylat (CL., M.). — Krystalle. Schmelzp.: 143—144°. Zersetzt sich beim Stehen.

Methylnitrocinnamylketone, Nitrobenzylidenacetone $C_{10}H_9NO_3 = CH_3.CO.CH:CH.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Verbindung. *B.* Bei zweistündigem Kochen von 1 Thl. des Additionsproduktes von Aceton an o-Nitrobenzaldehyd mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (Baeyer, Drewsen, *B.* 15, 2858). Entsteht, neben der p-Verbindung, beim Versetzen eines Gemisches aus 1 Thl. Methylcinnamylketon und 5 Thln. Vitriolöl mit einem Gemisch aus (1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,46) und dem doppelten Gewicht Vitriolöl (*B.* 15, 2859). Entsteht beim Kochen von o-Nitrocinnamylacetessigester oder von o-Nitrocinnamylaceton mit Schwefelsäure (Fischer, Kuzel, *B.* 16, 36). $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO.CH_2.CO.CH_3 + H_2O = CH_3.CO_2H + C_{10}H_9NO_3$. — *D.* Man behandelt Methylcinnamylketon mit Salpeterschwefelsäure, fällt die Lösung mit Wasser und löst den Niederschlag in Alkohol. Aus der Lösung krystallisirt zunächst das p-Nitroderivat; gelöst bleibt die o-Verbindung (Drewsen, *B.* 16, 1954). — Warzen oder lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 58—59° (B., D.); 60° (F., K.). Unlöslich in Ligroïn, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Kali und fügt nach einiger Zeit HCl hinzu, so scheidet die Flüssigkeit, beim Kochen oder auf Zusatz von Natron, Indigblau ab. Liefert mit $SnCl_2$ Methylchinolin $C_9H_6(CH_3).N$.

b. p-Verbindung. *B.* Beim Nitriren von Benzylidenaceton; beim Kochen des p-Oxyketons $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ (s. S. 149) mit Wasser, Säuren oder Essigsäureanhydrid (Baeyer, Becker, *B.* 16, 1969). — Schmelzp.: 110°.

Polymere Verbindung $(C_{10}H_9NO_3)_x$. *B.* Bei sehr langsamem Eintröpfeln einer 30procentigen Kalilauge in eine Lösung des p-Oxyketons $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ in viel heifsem Wasser, bis ein citronengelber Niederschlag entsteht, den man aus Aceton umkrystallirt (Baeyer, Becker). — Schwefelgelbe, glänzende Blättchen (aus Aceton). Schmelzp.: 254°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und $CHCl_3$, leichter in Eisessig. Liefert mit $K_2Cr_2O_7$ + Eisessig p-Nitrobenzoësäure.

5-Chlor-2-Nitrobenzylidenaceton $C_{10}H_8ClNO_3 = C_6H_3Cl(NO_2).CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen des entsprechenden Ketons $C_6H_3Cl(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ mit Essigsäureanhydrid (Eichengrün, Einhorn, *A.* 262, 147). — Prismatische Säulen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 143°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn.

3-Brom-2-Nitrocinnamylmethylketon $C_{10}H_8BrNO_3 = C_6H_3Br(NO_2).CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Bei $1^1/_2$stündigem Kochen von 3-Brom-2-Nitrophenyl-β-Milchsäuremethylketon mit (2 Thln.) Essigsäureanhydrid (Baeyer, Wirth, *A.* 284, 154). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 165,5—166°. Schwer löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge entsteht m-Dibromindigo.

m-Aminomethylcinnamylketon, m-Aminobenzalaceton $C_{10}H_{11}NO = NH_2.C_6H_4.CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Aus m-Nitrobenzalaceton mit Eisenvitriol und NH_3 (Miller, Rohde, *B.* 23, 1885).

Benzoylderivat $C_{17}H_{15}NO_2 = C_{10}H_9.NH.C_7H_5O$. Kleine Warzen (aus Benzol). Schmelzp.: 125° (Miller, Rohde, *B.* 23, 1885).

Butenylonphenol(2), o-Oxymethylcinnamylketon, Methyl-o-Cumarketon $C_{10}H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Glykomethylcumarketon $CH_3.CO.C_2H_2.C_6H_4.O.C_6H_{11}O_5$ wird von Emulsin in Glykose und Methylcumarketon gespalten (Tiemann, Kees, *B.* 18, 1966). Man versetzt die Lösung von (50 g) Salicylaldehyd in (140 g) Natronlauge (von 10 %) allmählich, abwechselnd, mit (50 g) Aceton und (200 ccm) Natronlauge (von 10 %), fügt Wasser bis zum Vol. von 2 l hinzu und lässt 3 Tage lang stehen (Harries, *B.* 24, 3180). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ tief blauviolett gefärbt. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Methyldihydrocumarketon $C_{10}H_{12}O_2$.

Benzoat $C_{17}H_{14}O_3 = C_{10}H_9O_2.C_7H_5O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 87 bis 88° (Harries, *B.* 24, 3182).

Oxim $C_{10}H_{11}NO_2 = C_6H_4(OH).CH:CH.C(N.OH).CH_3$. Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 84—85° (Harries). Schwer löslich in warmem Alkohol, Ligroïn und Benzol, leichter in Aether.

Methylglyko-o-Cumarketon $C_{16}H_{20}O_7 + H_2O = CH_3.CO.CH:CH.C_6H_4.O.C_6H_{11}O_5 + H_2O$. *B.* Eine auf 50—60° erwärmte Lösung von 15 Thln. Helicin in 500 Thln. Wasser wird abwechselnd mit Natronlauge (von 5 %) und einer Lösung von 5 Thln. Aceton in 40 Thln. Wasser versetzt, so dass die Flüssigkeit stets schwach alkalisch bleibt (Tiemann, Kees, *B.* 18, 1964). $C_{13}H_{16}O_7 + C_3H_6O = C_{16}H_{20}O_7 + H_2O$. Man lässt erkalten, filtrirt das ausgeschiedene Diglykocumarketon ab und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation. — Hellgelbe, feine Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann

bei 192°. Linksdrehend. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von verdünnten Säuren langsam zerlegt. Emulsin spaltet leicht in Glykose und Methylcumarketon.

Oxim $C_{16}H_{21}NO_7 = CH_3.C(N.OH).C_2H_2.C_{12}H_{15}O_6$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 173° (Tiemann, Kees, *B.* 18, 1966). Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether.

Butenylonphenol(4)-Methyläther, Methyl-p-Methoxylphenylakrylsäureketon $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3.CO.CH:CH.C_6H_4.O.CH_3$. *D.* Eine Lösung von 5 g Anisaldehyd in einem Gemisch von 11 g Aceton und 500 g Wasser wird, nach Zusatz von 50 g Natronlauge (von 10 %), tüchtig durchgeschüttelt und zwölf Stunden stehen gelassen (Einhorn, Grabfield, *A.* 243, 363). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 73°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Wird von NaClO zu $CHCl_3$ und Methyläthercumarsäure oxydirt.

Methyl-m-Nitro-p-Methoxylphenylakrylsäureketon $C_{11}H_{11}NO_4 = CH_3.CO.CH:CH.C_6H_3(NO_2).OCH_3$. *B.* Das p-Keton $CH_3.CO.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$ wird in, mit (1 Mol.) HNO_3 versetztes, auf 0° gekühltes Vitriolöl allmählich eingetragen (Einhorn, Grabfield, *A.* 243, 365). Man giefst auf Eis und schüttelt den gebildeten Niederschlag wiederholt mit wenig Essigäther aus. Den ungelösten Theil löst man in Benzol und fällt die Lösung mit Ligroïn. Entsteht auch aus m-Nitro-p-Methoxylbenzaldehyd, einprocentiger, wässeriger Acetonlösung (1 Mol.) und der zehnfachen Menge Natronlauge (von 10 %) (E., G.). — Feine Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroïn und Essigäther. Wird von $KMnO_4$ zu m-Nitranissäure oxydirt.

Phenoxyessigsäure-Akrylsäuremethylketon $C_{12}H_{12}O_4 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:CH.CO.CH_3$. a. o-Derivat. *B.* Beim Versetzen einer warmen, verdünnten, schwach alkalisch gemachten Lösung von o-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$ mit (1 Mol.) reinem Aceton (Elkan, *B.* 19, 3050). Man fällt, nach 4 stündigem Erwärmen, durch verdünnte Schwefelsäure. — Schmelzp.: 108°.

b. m-Derivat. Prismen. Schmelzp.: 122° (Elkan).

c. p-Derivat. Schmelzp.: 177—178° (Elkan).

Butenylon(1³)-Phendiol(3,4) $(OH)_2C_6H_3.CH:CH.CO.CH_3$. **3-Methyläther, Ferulasäuremethylketon** $C_{11}H_{12}O_3 = (CH_3O,OH).C_6H_3.C_2H_2.CO.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Glykoferulasäuremethylketon (s. u.) mit Emulsin (Tiemann, *B.* 18, 3492). Man zieht das gebildete Keton durch Aether aus. — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 130°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Glykoferulasäuremethylketon $C_{17}H_{22}O_8 + 2H_2O = (CH_3O,C_6H_{11}O_6)C_6H_3.CH:CH.CO.CH_3 + 2H_2O$. *B.* Man übergiefst 1 Thl. Glykovanillin mit 6—8 Thln. reinem Aceton und so viel Natronlauge (von 2 %), dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt. Ist alles gelöst, so kocht man auf, kühlt rasch ab, fügt etwas Wasser hinzu und giefst die Flüssigkeit in das zehnfache Volumen Aether. Man säuert mit verdünnter H_2SO_4 an, schüttelt gut um, hebt die wässerige Schicht ab, neutralisirt sie mit Soda und verdunstet auf dem Wasserbade (Tiemann, *B.* 18, 3491). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 207°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Linksdrehend. Wird durch Emulsin in Glykose und Ferulasäuremethylketon gespalten.

Methylenäther $C_{11}H_{10}O_3 = CH_2:O_2:C_6H_3.CH:CH.CO.CH_3$. a. Methylpiperonylakrylsäureketon. *B.* Aus (18,5 g) Piperonal mit (85 ccm) Aceton, (30 ccm) Wasser und (3 ccm) Natronlauge (von 25 %), in der Kälte (Haber, *B.* 24, 618). — Lange, gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107° (H.); 96,5° (Rousset, *Bl.* [3] 13, 349). Aeufserst schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton; unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Geht, beim Schmelzen unter Wasser, in Isomethylpiperonylakrylsäureketon über.

Oxim $C_{11}H_{11}NO_3 = C_{11}H_{10}O_2(N.OH)$. Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt gegen 186° (Haber), 179° (Rousset).

b. Isomethylpiperonylakrylsäureketon. *B.* Man destillirt Methylpiperonylakrylsäureketon im Dampfstrom (Haber, *B.* 24, 619). — Farblose, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 111°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Geht bei 190° in Methylpiperonylsäureketon über. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Oxim $C_{11}H_{11}NO_3 = C_{11}H_{10}O_2(:N.OH)$. Undeutliche, silberweifse Krystalle. Schmilzt gegen 183° (Haber).

Methylbrompiperonylakrylsäureketon $C_{11}H_9BrO_3 = CH_2:O_2:C_6H_2Br.CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Man schüttelt (5 g) Brompiperonal mit (15 ccm) Aceton und (4—5 ccm)

Natronlauge (von 3%) (OELKER, *B.* 24, 2595). Man krystallisirt das Produkt, aus Alkohol, fraktionnirt um. Zuerst scheidet sich gleichzeitig gebildetes Dibromdipiperonylakrylsäureketon $(CH_2:O_2:C_6H_2Br.CH:CH)_2.CO$ aus. Entsteht auch beim Kochen von Methylbrompiperonylmilchsäureketon $CH_2:O_2:C_6H_2Br.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ mit Eisessig (OE.). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—154°. Leicht löslich in Alkohol.

Oxim $C_{11}H_{10}BrNO_3 = CH_2:O_2.C_6H_2Br.CH:CH.C(:N.OH).CH_3$. Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210° (OELKER). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Aether und Aceton.

Methyl-o-Nitropiperonylakrylsäureketon $C_{11}H_{10}NO_5 = CH_2:O_2:C_6H_2(NO_2).CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Aus (5 g) Methylpiperonylakrylsäureketon, gelöst in (35 ccm) Eisessig und (3,5 ccm) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) bei 40—50° (HABER, *B.* 24, 620). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 153°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Eisessig und Aceton, unlöslich in Ligroïn. Wird von Sn + HCl zu Dioxymethylenchinaldin $C_{10}H_7N.O_2.CH_2$ reducirt.

2. ***1²-Butenylonphen*** $CH_3.CH:CH.CO.C_6H_5$. **1⁴,1⁴,1⁴-Trichloräthylidenacetophenon** $C_{10}H_7Cl_3O = CCl_3.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Man lässt (1 Thl.) Chloralacetophenon $CCl_3.CH(OH).CH_2.CO.C_6H_5$ mit (9 Thln.) Vitriolöl 12 Stunden lang stehen und gießt dann in Eiswasser (KÖNIGS, *B.* 25, 797). Beim Erwärmen von Chloralacetophenon mit P_2O_5 (J. WISLICENUS, SATTLER, *B.* 26, 911). — Tafeln (aus CS_2); glasglänzende Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 100°. Sublimirt in Nadeln. Leicht flüchtig in Wasserdämpfen. Geht, beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser, auf 140°, in Chloralacetophenon über.

Oxim $C_{10}H_8Cl_3NO = CCl_3.CH:CH.C(:N.OH).C_6H_5$. Nädelchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt, unter partieller Zersetzung, bei 300° (J. WISLICENUS, SATTLER). Unlöslich in Alkohol u. s. w.

3. ***Keton*** $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH_2$. **Oxymethylenäthylphenylketon** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen eines Gemisches von gepulvertem Natriumäthylat und Aether in ein gekühltes Gemenge aus Aethylphenylketon und Ameisensäureäthylester (CLAISEN, MEYEROWITZ, *B.* 22, 3277). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Holzgeist, Alkohol, Essigäther und Benzol, schwerer in Aether und CS_2, sehr schwer in Ligroïn. Löst sich in Soda. $FeCl_3$ erzeugt, in der alkoholischen Lösung, eine dunkelviolette Färbung.

Anilid $C_{16}H_{15}NO = C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen auf 150° gleicher Mol. Oxymethylenäthylphenylketon und Anilin (CLAISEN, MEYEROWITZ, *B.* 22, 3278). — Nadeln (aus Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 132°.

4. ***Benzoylcyclopropan, Benzoyltrimethylen, Aethylenacetophenon*** $C_6H_5.CO.CH\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$. *B.* Beim Erhitzen von Aethylenbenzoylessigsäure $C_6H_5.CO.C(C_2H_4).CO_2H$ auf 200° (PERKIN, *Soc.* 47, 840). — Bleibt bei —10° flüssig. Siedep.: 239—239,5° bei 720 mm. Brom wirkt erst in höherer Temperatur ein und entwickelt dann HBr. Verbindet sich mit HBr zu 1⁴-Brompropylphenylketon $C_6H_5.CO.C_3H_6Br$. Wird von Natrium und wässerigem Aether zu Propylphenylcarbinol reducirt.

Oxim $C_{10}H_{11}NO = C_6H_5.C(N.OH).CH.C_2H_4$. *B.* Gestreifte Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90—92° (PERKIN, *Soc.* 47, 844; 59, 889). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn.

Base $C_{30}H_{28}N_2O_2$. *B.* Entsteht, neben der Base $C_{11}H_9NO$ (s. u.), bei 6stündigem Erhitzen von 4 g Benzoyltrimethylen mit 30 g Alkohol, 4 g salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen HCl auf 130—140° (PERKIN, *Soc.* 47, 846). Man löst das Rohprodukt in warmem Alkohol und fällt mit Soda. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, über H_2SO_4 getrocknet, dann zerrieben und wiederholt mit Aether behandelt. Hierbei bleibt die Base $C_{11}H_9NO$ ungelöst. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, über K_2CO_3 entwässert und dann verdunstet. — Scheidet sich, aus der Lösung in Aceton, als eine schwarzrothe, halbweiche Masse aus, die beim Stehen hart wird. Leicht löslich in Aceton, Anilin und Nitrobenzol, weniger in Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösung in Essigsäure ist grünblau. — Die Salze sind tiefblau; ihre Lösungen fluoresciren ziegelroth. — $C_{30}H_{28}N_2O_2.2HCl$. Fällt als tiefblaue, amorphe Masse aus, beim Einleiten von HCl in eine trockene, ätherische Lösung der Base. — $C_{30}H_{28}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Blauschwarzer, amorpher Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Base $(C_{11}H_9NO)_x$. *B.* Siehe die Base $C_{30}H_{28}N_2O_2$ (PERKIN, *Soc.* 47, 849). — Gleicht dem rothen Phosphor. Wenig löslich in kochendem Alkohol und Benzol, leicht in Aceton,

Anilin und Nitrobenzol. Die Lösung in alkoholischer Salzsäure ist grünlichviolett und fluorescirt roth.

5. ***1- und 3-Methylindanon(7), m-Methylhydrindon*** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle CH_2$. *B.* Beim Lösen von m-Methylhydrozimmtsäure in Vitriolöl bei 145° (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1899). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59°. Bei der Oxydation entsteht ein Gemisch aus 1-2,3- und 1-3,4-Methylphtalsäure (YOUNG, *B.* 25, 2108).

6. ***2-Methylindanon(7), p-Methylhydrindon*** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle CH_2$. *B.* Beim Lösen von p-Methylhydrozimmtsäure in Vitriolöl bei 165° (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1898). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol.

7. ***4-Methylindanon(7), o-Methylhydrindon*** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle CH_2$. *B.* Man trägt (10 g) o-Methylhydrozimmtsäure in (15 g) 180—190° heifses Vitriolöl ein und giefst sofort auf Eis (YOUNG, *B.* 25, 2104). Man destillirt im Dampfstrom. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht Methylphtalsäure.

8. ***6-Methylindanon(7), β-Methylhydrindon*** $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle CH.CH_3$. *B.* Man trägt (10 g) α-Methylbenzylessigsäure in (120 g) auf 150° erhitztes Vitriolöl ein (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1888). Sobald alle Säure gelöst ist, kühlt man rasch ab, giefst die Lösung in Wasser und destillirt die ganz schwach alkalisch gemachte Lösung im Dampfstrom. — Oel. Siedet, nicht ganz unzersetzt, bei 244—246° (kor.) bei 719 mm, bei 167—170° bei 117 mm. Riecht pfefferminzartig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt blauviolett. Wird von $KMnO_4$ zu Phtalsäure oxydirt.

β-Methyl-3-Chlorhydrindon $C_{10}H_9ClO = C_6H_3Cl\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle CH.CH_3$. *B.* Aus (1 g) m-Chlor-α-Methylhydrozimmtsäure und (15 g) Vitriolöl bei 150—170° (MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1896). — Oel. Siedep.: 265—268°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Riecht nach Menthol.

9. ***1,2,3,4-Tetrahydronaphtenon(1)*** $C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CO\,.\,CH_2}$. **2,2,3,4,4-Pentachlortetrahydronaphtenon(1)** $C_{10}H_5Cl_5O = C_6H_4\langle{}^{CO\,.\,CCl_2}_{CCl_2.CHCl}$. *B.* Beim Sättigen einer abgekühlten Lösung von 1 Thl. α-Naphtol in 10 Thln. Eisessig mit Chlor (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1044). Man lässt einige Zeit stehen, sättigt nöthigenfalls nochmals mit Chlor und fällt schliefslich mit Wasser. — Klare, monokline Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 156 bis 157°. Kaum löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in heifsem Benzol. Verliert oberhalb 200° Salzsäure. Wird von $SnCl_2$ zu Trichlorketonaphtalin $C_{10}H_{15}Cl_3O$ und von Na_2SO_3 zu Trichlor-α-Naphtol reducirt. KJ bewirkt, in alkoholischer Lösung, Reduktion zunächst zu Tetrachlorketonaphtalin und dann zu Trichlor-α-Naphtol. Wird, durch Erhitzen mit verdünntem Alkohol oder Essigsäure auf 120—130°, zu Dichlor-α-Naphtochinon reducirt. Beim Erwärmen mit verdünntem Alkohol und überschüssiger Natronlauge entsteht Chloroxynaphtochinon. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung mit verdünntem Alkali entstehen α- und β-Tetrachlorketonaphtalin. Mit koncentrirter, wässeriger Kalilauge und wenig Alkohol entsteht Dichloroxyindencarbonsäure $C_{10}H_3Cl_2O_3$. Anilin erzeugt Chloranilinonaphtochinonanilid.

2,2,3,3,4,4-Hexachlortetrahydronaphtenon(1), Hexachlorketohydronaphtalin $C_{10}H_4Cl_6O = C_6H_4\langle{}^{CO\,.\,CCl_2}_{CCl_2.CCl_2}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Tetrachlorketonaphtalin mit 1 Thl. Braunstein und 15 Thln. koncentrirter Salzsäure auf 140—150° (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1046). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 130°. Schwer löslich in Aether, leicht in Benzol und in heifsem Alkohol. Wird durch Reduktionsmittel in Trichlor-α-Naphtol umgewandelt. Anilin wirkt nicht ein. Alkoholische Kalilauge erzeugt Trichlorakrylbenzoësäure $C_{10}H_5Cl_3O_3$.

10. ***1,2,3,4-Tetrahydronaphtenon(2), β-Ketotetrahydronaphtalin*** $C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CO}$. *B.* Man erhitzt (15 g) Tetrahydronaphtylenchlorhydrin $C_{10}H_{11}ClO$ mit (35 g) Chinolin 10 Minuten lang auf 225° und destillirt dann mit Wasserdampf (BAMBERGER,

Voss, *B.* 27, 1547; vgl. *B.* 26, 1833; BAMBERGER, LODTER, *A.* 288, 114). Bei der trockenen Destillation von phenylenessigpropionsaurem Kalk $C_6H_4\langle{CH_2.CO_2 \atop C_2H_4.CO_2}\rangle Ca$ (EINHORN, LUMSDEN, *A.* 286, 275). — Erstarrt im Kältegemisch zu glänzenden Krystallen, die bei 18° schmelzen. Siedet bei 230—240°, dabei theilweise in Wasser und Naphtalin zerfallend. Siedep.: 138° bei 16 mm. — $C_{10}H_{10}O.NaHSO_3$. Fettglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Oxim $C_{10}H_{11}NO = C_{10}H_{10}:N.OH$. Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 87,5—88° (BAMBERGER, VOSS). Leicht löslich in $CHCl_3$, heifsem Benzol und heifsem Alkohol (B., L.).

1,1,3,4-Tetrachlor-1,2,3,4-Tetrahydronaphtenon(2), Tetrachlor-β-Ketotetrahydronaphtalin $C_{10}H_6Cl_4O + H_2O = C_6H_4\langle{CCl_2 . CO \atop CHCl.CHCl} + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Lösung von 1 Thl. β-Naphtol in 5 Thln. Eisessig (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3551). Man fällt mit Wasser. — Krystallisirt (aus Wasser) mit 1 H_2O in glänzenden Blättchen, die bei 90—91° schmelzen. Krystallisirt (aus heifsem Ligroïn) in wasserfreien Nadeln oder Blättchen, die bei 101—103° schmelzen. Löst sich in heifsem Alkohol oder Essigsäure unter Bildung von β-Trichlor-β-Ketonaphtalin $C_{10}H_5Cl_3O$. Bei der Reduktion durch $SnCl_2$ oder SO_2 entstehen, in der Kälte, 1,3- und 1,4-Dichlor-β-Naphtol, in der Wärme entsteht fast ausschliefslich 1,3-Dichlornaphtol. Sodalösung erzeugt glatt Chlor-β-Naphtochinon. Mit mäfsig koncentrirter Natronlauge entsteht 2-Chlor-3-Oxynaphtochinon(1,4). Anilin erzeugt αβ-Dichlor-β-Oxy-α-Naphtylphenylamin $C_{16}H_{11}Cl_2NO$ (S. 171) und β-Chlor-β-Oxynaphtochinonanilid $C_{16}H_{10}ClNO_2$ (Schmelzp.: 235°).

Pentachlorketotetrahydronaphtalin $C_{10}H_5Cl_5O$. a. 1,1,3,4,4-Pentachlor-1,2,3,4-Tetrahydronaphtenon(2) $C_6H_4\langle{CCl_2.CO \atop CCl_2.CHCl}$. *B.* Man leitet in eine Lösung von α-Trichlor-β-Ketonaphtalin $C_{10}H_5Cl_3O$ in (15—20 Thln.) CS_2, unter Abschlufs von Feuchtigkeit, Chlor ein und lässt 12 Stunden stehen (ZINCKE, KEGEL, *B.* 22, 1029). — Glänzende, monokline (JENSSEN, *B.* 22, 1029) Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 123°. Wenig löslich in Ligroïn, leichter in Benzol. Aether, Alkohol und Eisessig bewirken Abspaltung von Chlor und Bildung von Tetrachlor-β-Ketonaphtalin. Liefert, bei der Reduktion durch $SnCl_2$, 1,3,4-Trichlor-β-Naphtol. Mit Anilin entsteht Anilinochloroxychlor-β-Naphtochinon (Schmelzp.: 253°) und mit Alkalien Dichloroxyindencarbonsäure.

b. 1,1,3,3,4-Pentachlortetrahydronaphtenon(2) $C_6H_4\langle{CCl_2 . CO \atop CHCl.CCl_2}$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von 1 Thl. β-Trichlor-β-Ketonaphtalin $C_{10}H_5Cl_3O$ in 10 Thln. Eisessig mit Chlor (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3554). Man verdunstet die Lösung an der Luft. — Monokline (JENSSEN, *B.* 22, 1034) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 116—117° Wird von $SnCl_2$ oder Natriumsulfit zu 1,3,4-Trichlor-β-Naphtol reducirt. Wird durch wässerige Kalilauge in o-Dichlorvinylbenzoylcarbonsäure $C_{10}H_6Cl_2O_3$ übergeführt, während mit alkoholischem Kali o-Dichlorvinyldichlorbenzylcarbonsäure $C_{10}H_6Cl_4O_2$ entsteht. Beim Erwärmen mit Anilin wird β-Chlor-β-Oxynaphtochinonanilid gebildet.

1,1,3,3,4,4-Hexachlortetrahydronaphtenon(2) $C_6H_4\langle{CCl_2.CO \atop CCl_2.CCl_2}$. *B.* Bei sechs- bis achtstündigem Erhitzen auf 140° von Tetrachlor-β-Ketonaphtalin $C_{10}H_4Cl_4O$ mit 1 Thl. Braunstein und 5 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,19) (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3557). — Trimetrische (JENSSEN, *B.* 22, 1034) Nadeln. Schmelzp.: 129°. Ziemlich löslich in Aether, Benzol, heifsem Alkohol und in heifser Essigsäure. Wird durch Reduktion in Trichlor-β-Naphtol umgewandelt. Alkoholisches Kali erzeugt o-Trichlorvinyldichlorbenzylcarbonsäure $C_{10}H_5Cl_5O_2$. Anilin wirkt nicht ein.

11. ***1,4,5,10-Tetrahydronaphtenon(1)*** ${CH.CH_2.C.CH_2.CH \atop CH.CH_2:C.CO.CH}$. **Tetrahydronaphtendiolon(3,6)** $C_{10}H_8O_3$ = Dehydroacetylresacetophenon s. S. 136.

Tetrahydronaphtentriol(3,6,10)on(1)-Methyläther s. Hydroxyacetylpäonol S. 136.

3. Ketone $C_{11}H_{12}O$.

1. ***1⁴-Pentenylon(1¹)phen, Allylacetophenon*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *B.* Beim Kochen von Allylbenzoylessigsäure mit verdünntem, alkoholischem Kali (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2132; PERKIN, *Soc.* 45, 187). $C_6H_5.CO.CH(C_3H_5).CO_2H = CO_2 + C_{11}H_{12}O$. — Dickes Oel. Siedep.: 235—238° bei 710 mm. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf.

2. ***1²-Methylenobutylon(1¹)phen*** $C_6H_5.CO.C(CH_2).CH_2.CH_3$. **Oxymethylenpropylphenylketon** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5.CO.C(C_2H_5):CH.OH$. *B.* Das Natriumsalz ent

steht beim Eintröpfeln von Ameisensäureäthylester in ein gekühltes Gemisch von Natrium (1 Thl.), übergossen mit (15 Thln.) absol. Aether, und Phenylpropylketon (CLAISEN, MEYEROWITZ, *B.* 22, 3278; BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* 281, 397). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 86—87°. Siedep.: 260—262°. Löst sich in Natron und Soda.

Acetat $C_{13}H_{14}O_3 = C_{11}H_{11}O_2.C_2H_3O$. Dickflüssig. Siedep.: 167—168° bei 13 mm (B., CL., S., *A.* 281, 397).

Anilid $C_{17}H_{17}NO = C_{11}H_{11}O.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 120° (CLAISEN, MEYEROWITZ, *B.* 22, 3278).

Methylanilid $C_{18}H_{19}NO = C_{11}H_{11}O.N(CH_3).C_6H_5$. Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 72—73° (B., CL., S., *A.* 281, 398).

3. ***Phenyldehydrohexon*** $\begin{matrix}CH.CH_2 \\ C_6H_5.\dot{C}.O.CH_2\end{matrix}\!\!>CH_2$. *B.* Phenyldehydrohexoncarbonsäure zerfällt bei 200° völlig in CO_2 und Phenyldehydrohexon (W. H. PERKIN, *Soc.* 51, 731). — Oel. Siedep.: 249—251° bei 721 mm. Nimmt direkt kein Brom auf. Verbindet sich leicht mit HBr zu 1^5-Brombutylphenylketon $C_6H_5.CO.C_4H_8Br$.

4. ***Benzoylcyclobutan, Tetramethylenphenylketon*** $\begin{matrix}CH_2.CH_2 \\ \dot{C}H_2.\dot{C}H.CO.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Eintröpfeln von 30 g $\begin{matrix}CH_2.CH_2 \\ \dot{C}H_2.\dot{C}H.COCl\end{matrix}$ + 60 g Benzol in ein Gemisch aus 100 g Benzol und 40 g $AlCl_3$ (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 59). — Dickflüssig. Siedep.: 258—259° bei 740 mm, spec. Gew. = 1,06 bei 4°; 1,0515 bei 15°.

Oxim $C_{11}H_{13}NO = C_3H_6.CH:C(N.OH).C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 91—93° (P., S.). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Benzol.

5. ***1,2-Methylbenzoylcyclopropan, Methylbenzoyltrimethylenketon*** $C_6H_5.CO.CH<\begin{matrix}CH.CH_3 \\ \dot{C}H_2\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Methylbenzoyltrimethylencarbonsäure $C_{12}H_{12}O_3$ auf 140° (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 86). — Flüssig. Siedep.: 240—245°.

Oxim $C_{11}H_{13}NO = C_6H_5.C(N.OH)CH:C_3H_6$. Oel (P., ST.).

6. ***6-Aethanoylindan, Methylhydrindenketon*** $CH_3.CO.CH<\begin{matrix}CH_2 \\ CH_2\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Aus Hydrindencarbonsäurechlorid und Zinkmethyl (PERKIN, RÉVAY, *Soc.* 65, 240). — Oel. Siedep.: 175—177° bei 80 mm.

Oxim $C_{11}H_{13}NO = CH_3.C(N.OH).C_9H_9$. Grofse, glänzende Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 125—126° (P., R.). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Holzgeist, $CHCl_3$ und Benzol.

7. ***1,4-Dimethyl-2-Propenoylphen, Vinyl-p-Xylylketon*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH:CH_2$. *B.* Entsteht, neben dem Keton $C_{19}H_{22}O$, beim allmählichen Eintragen von 40 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 20 g Akrylsäurechlorid und 100 g p-Xylol (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 203). — Seideglänzende, feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 77—78°. Verbindet sich sehr langsam mit $NaHSO_3$.

4. Ketone $C_{12}H_{14}O$.

1. ***Hexenylon(1²)-phen*** $C_6H_5.C_4H_6.CO.CH_3$. Das **Dibromid** $C_{12}H_{12}Br_2O$ des Ketons $C_{12}H_{12}O$ (s. S. 172) ist als das Substitutionsprodukt eines Ketons $CH_3.CO.C_4H_6.C_6H_5$ zu betrachten.

2. ***1²-Hexenylon(1¹)phen*** $C_3H_7.CH:CH.CO.C_6H_5$. **Trichlorbutylidenacetophenon** $C_{12}H_{11}Cl_3O = CH_3.CHCl.CCl_2.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Bei 4stündigem Stehen einer Lösung von 1 g Butyrchloralacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.CH(OH).CCl_2.CHCl.CH_3$ in 3 ccm Vitriolöl (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* 26, 559). — Täfelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 45—47°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, $CHCl_3$ und Ligroïn.

3. ***1¹-Hexenylon(1³)phen*** $C_6H_5.CH:CH.CO.C_3H_7$. **1¹-Hexenylon(1³)phenol(2), o-Propylcumarketon** $C_{12}H_{14}O_2 = OH.C_6H_4.CH:CH.CO.C_3H_7$. *B.* Beim Eintragen (abwechselnd) von 10 g Methylpropylketon und 50 ccm Natronlauge (von 10%) in die Lösung von 10 g Salicylaldehyd in 28 g Natronlauge (von 10%) (HARRIES, BUSSE, *B.* 29, 376). Man füllt mit Wasser bis 400 ccm auf und fällt nach 8 Tagen durch HCl. — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 116°. 1 ccm siedender Alkohol löst 1 g. Unlöslich in Ligroïn. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Propyldihydro-o-Cumarketon.

4. ***1³-Metho-1¹-Methylenobutylonphen*** $C_6H_5.C(CH_2).CO.CH(CH_3)_2$. **Oxymethylenbenzylisopropylketon** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5.C(CH.OH).CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 40 g Isopropylbenzylketon und 20 g Ameisensäureäthylester in die Lösung von 6 g Natrium in 150 ccm absol. Alkohol (KNORR, *B.* 28, 699). Man lässt 5 Tage stehen. — Oel. Verbindet sich mit Hydrazin zu Isopropylphenylpyrazol $C_{12}H_{14}N_2$.

5. ***6-Propanoylindan, Aethylhydrindenketon*** $C_2H_5.CO.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Aus Hydrindencarbonsäurechlorid und Zinkäthyl (PERKIN, RÉVAY, *Soc.* 65, 243). — Tafeln. Schmelzp.: 28°; Siedep.: 188—190° bei 80 mm.

Oxim $C_{12}H_{15}NO = C_2H_5.C(N.OH).C_9H_9$. Nadeln (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 104° (P., R.).

5. Ketone $C_{13}H_{16}O$.

1. ***Methoäthyl-4¹-Butenylonphen, Cuminolaceton*** $CH_3.CO.CH:CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches aus 20 Thln. Aceton, 20 Thln. Cuminol, 300 Thln. Wasser, 170 Thln. Alkohol und 20 Thln. Natronlauge (von 10%) (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 147). — Gelbliches, dickes Oel. Siedep.: 180—181° bei 23 mm.

2. ***1,1,6-Trimethyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphtenon(4)*** $CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2\\C(CH_3)_2.CH_2\end{matrix}\right.$.

Trimethyltetrahydronaphtendiol(2,2)on, Trioxydehydroiren $C_{13}H_{16}O_3 = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2.CH.OH\\CO\quad-\quad CH.OH\end{matrix}\right.$. *B.* Man versetzt eine Lösung von CrO_3 in Essigsäure allmählich mit einer Lösung von Iren $C_{13}H_{18}$ in Eisessig und erwärmt, nach mehreren Stunden, 5—10 Minuten lang auf 50—60° (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 26, 2683). Man gießt in Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Rhomboëder (aus Benzol). Schmelzp.: 154—155°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Ligroïn, leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in Soda. $KMnO_4$ oxydirt, in alkalischer Lösung, zunächst zu Iregenondicarbonsäure $C_{13}H_{14}O_5$, dann zu Iregenontricarbonsäure $C_{13}H_{12}O_7$, zuletzt zu Ioniregentricarbonsäure $C_{12}H_{12}O_6$.

6. 1-Phenyl-2-Aethanoylcyclohexan, Methylphenylhexamethylenketon $C_{14}H_{18}O$

$= CH_3.CO.CH\left\langle\begin{matrix}CH(C_6H_5).CH_2\\CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Entsteht, neben Phenylhexamethylencarbonsäure, beim Kochen von 13 g Phenylacetylhexamethylencarbonsäureester mit der konc. alkoholischen Lösung von 24 g KOH (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 320). — Krystalle. Schmelzp.: 78—79°; Siedep.: 187—190° bei 40 mm.

Oxim $C_{14}H_{19}NO = CH_3.C(N.OH).C_{12}H_{15}$. Dickflüssig (K., P.).

7. Keton $C_{15}H_{20}O$.

Verbindung $C_{15}H_{20}O_2 = C_{15}H_{19}O.OH$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Camphersäureanhydrid und Benzol (BURCKER, *Bl.* [3] 13, 902). — Perlmutterglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—137°. Siedep.: 320°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Unlöslich in Wasser. — $Ba(C_{15}H_{19}O_2)_2 + 9H_2O$. Perlmutterglänzende Krystalle. — Ag.A. Niederschlag.

Methyläther $C_{16}H_{22}O_2 = C_{15}H_{19}O_2.CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $C_{15}H_{20}O_2$ mit Holzgeist und HCl (BURCKER). — Schmelzp.: 85—87°.

Aethyläther $C_{17}H_{24}O_2 = C_{15}H_{19}O_2.C_2H_5$. Monokline (DUFET, *Bl.* [3] 13, 903) Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 48—50° (BURCKER). Sehr leicht löslich in Ligroïn.

E. Ketone $C_nH_{2n-12}O$.

1. Ketone C_9H_6O.

1. ***Indenon(7)*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\CO\end{matrix}\right\rangle CH$. **5,6-Dichlorindenon, Dichlorketoinden, Phenylendichloracetylenketon** $C_9H_4Cl_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl\\CO\end{matrix}\right\rangle CCl$. *B.* Beim Versetzen einer verd. Lösung von Phenylendichloracetylenglykolsäure $C_9H_6Cl_2O_3$ mit CrO_3 (ZINCKE, *B.* 20, 1269). Beim Auflösen von Dichlorzimmtsäure (erhalten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung

von Phenylpropiolsäure in $CHCl_3$) in Vitriolöl (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 146). Entsteht, neben Dichloroxyhydrindencarbonsäureamid, beim Erhitzen von Tetrachlor-α-Oxyhydrindencarbonsäureamid mit Wasser auf 120° (ZINCKE, ARNST, *A.* 267, 340). Beim Erhitzen des Anhydrids $C_{10}H_5Cl_3O_3$ der Säure $C_{10}H_7Cl_3O_4$ für sich oder beim Kochen desselben mit Wasser oder mit Acetylchlorid (ZINCKE, ENGELHARDT, *A.* 283, 359). — Lange, goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90—91°. Leicht flüchtig mit Wasser- und Alkoholdämpfen. Riecht nach Chinon. Wird von PCl_5 oder $SnCl_2$ nicht verändert. Nimmt direkt 2 Atome Chlor oder Brom auf. Giebt an Basen leicht 1 Atom Chlor ab. Mit Natriummalonsäureester (und Alkohol) entsteht ein Körper $C_{25}H_{14}O_5$ (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 151); derselbe krystallisirt (aus Eisessig) in orangegelben Nädelchen, schmilzt bei 194°, löst sich schwer in Eisessig und gar nicht in Alkohol; er löst sich unzersetzt in Vitriolöl mit rother Farbe.

5,6-Dichlorindenonoxim $C_9H_5Cl_2NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl\\C(N.OH)\end{matrix}\right\rangle CCl$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Dichlorindenon in wässerigem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin (ZINCKE, *B.* 20, 1270). — Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig. Löslich in Alkalien.

Hexachlorindenon $C_9Cl_6O = C_6Cl_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CCl\end{matrix}\right\rangle CCl$. *B.* Bei 8stündigem Kochen von 30 g βγ- oder γγ Hexachloroxy-R-Pentencarbonsäure (Bd. I, S. 620 u. 621) mit 250—300 g Wasser (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 253). $2C_6H_2Cl_6O_3 + H_2O = C_9Cl_6O + 3CO_2 + 6HCl$. Beim Stehen einer Lösung der Säure $CHCl_2.CO.CCl:CCl.CCl_2.CO_2H$ in Soda (ZINCKE, FUCHS, *B.* 26, 521). — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148—149°. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol, mäfsig in heifsem Alkohol und Eisessig, leicht in CS_2. Verbindet sich mit 2 At. Chlor bei 180°. PCl_5 erzeugt Perchlorinden C_9Cl_8. Beim Behandeln mit Natron entsteht das Hydrat des Perchlor-α-Oxy-α-Indenons $C_9Cl_5(OH)O$. Mit Anilin entsteht Perchlor-α-Anilino-α-Indon.

5-Bromindenon, γ-Brom-α-Indenon $C_9H_5BrO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CBr\end{matrix}\right\rangle CH$. *B.* Beim Auflösen von 20 g 2,4-Dibrom-α-Naphtol in 150 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* 57, 396). Man lässt ½ Stunde lang stehen, giefst dann in viel Wasser und filtrirt, nach 12 Stunden, den Niederschlag ab. — Ocherfarbene Schuppen (aus Eisessig). Schmelzp.: 127—128°. Reichlich löslich in $CHCl_3$, Benzol, Aceton und in heifsem Alkohol, weniger in Aether und CS_2, schwer in Ligroïn. Verbindet sich mit Anilin u. s. w. unter Verlust von 2 Atomen Wasserstoff.

5,6-Dibromindenon, Phenylendibromacetylenketon $C_9H_4Br_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CBr:CBr\end{matrix}\right\rangle$. *B.* Beim Auflösen von β-Dibromzimmtsäure in Vitriolöl (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 140). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht nach Chinon. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether. Nimmt direkt Brom auf. Liefert, mit Anilin, ein Anilid $C_9H_4BrO.NH(C_6H_5)$.

Oxim $C_9H_5Br_2NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(N.OH)\\CBr\end{matrix}\right\rangle CBr$. *B.* Man kocht eine alkoholische Lösung von Dibromindenon mit $NH_3O.HCl$ (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 142). — Seideglänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 198°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Leicht löslich in Natronlauge.

Tribromindenonoxim $C_9H_4Br_3NO = C_6H_3Br\left\langle\begin{matrix}C(N.OH)\\CBr\end{matrix}\right\rangle CBr$. *B.* Aus Dibromindenonoxim und Brom (ROSER, HASELHOFF). — Goldgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, bei 217—218°, unter Zersetzung.

6-Chlor-5-Bromindenon $C_9H_4ClBrO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CBr\end{matrix}\right\rangle CCl$. *B.* Durch längeres Kochen von Dichlorindenon mit KBr und Alkohol (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 148). — Feine, gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Liefert, mit Anilin, Anilinochlorindenon.

6-Brom-5-Jodindenon $C_9H_4BrJO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CJ\end{matrix}\right\rangle CBr$. *B.* Aus Dibromindenon mit KJ und Alkohol (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 147). — Kurze, gelbrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°.

5-Methylamino-6-Chlorindenon $C_{10}H_8ClNO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CCl\\ \| \\C.NH.CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Man übergiefst 5,6-Dichlorindenon mit Alkohol und giefst Methylamin hinzu (ZINCKE, *B.* 20, 1270).

Entsteht auch aus dem Keton $C_9H_5Cl_3O$ (S. 158) und Methylamin (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2895). — Lange, dunkelrothbraune Nadeln. Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in Benzol. Wird durch Cl rasch in Methylamin und 6-Chlorindenolon zerlegt. Ebenso wirkt heifse Kalilauge.

5-Dimethylaminochlorindenon $C_{11}H_{10}ClNO = C_6H_4.C_3ClO.N(CH_3)_2$. *B.* Aus 5,6-Dichlorindenon und Dimethylamin (ZINCKE). — Krystallisirt (aus Alkohol) in langen Nadeln, die sich, beim Stehen, in dicke Tafeln umwandeln. Schmelzp.: 140°. Wird durch HCl oder Kalilauge in Dimethylamin und das Oxyketon $C_9H_5ClO_2$ zerlegt. — $(C_{11}H_{10}ClNO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelb; krystallinisch.

Anilinochlorindenon $C_{15}H_{10}ClNO = C_6H_4.C_3ClO.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus 5,6-Dichlorindenon und Anilin (ZINCKE; ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 148). — Intensiv rothe, feine Nadeln. Schmelzp.: 203—204°.

5-Anilinopentachlorindenon $C_{15}H_6Cl_5NO = C_6Cl_4<\begin{smallmatrix}CO—\\C(:NH.C_6H_5)\end{smallmatrix}>CCl$. *B.* Beim Vermischen der siedenden alkoholischen Lösungen von Hexachlorindenon und Anilin (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 256). — Dunkelrothe, glänzende Nadeln mit blauem Reflex. Schmelzpunkt: 236—237°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von kochendem alkoholischen Kali nicht zersetzt. Vitriolöl erzeugt Pentachlorindenolon.

5-Toluidopentachlorindenon $C_{16}H_8Cl_5NO = C_6Cl_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(N.C_6H_4.CH_3)\end{smallmatrix}>CCl$. *B.* Wie das entsprechende Anilinoderivht (ZINCKE, GÜNTHER). — Schmelzp.: 243°.

5-Anilino-6-Bromindenon $C_{15}H_{10}BrNO = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(NH.C_6H_5)\end{smallmatrix}>CBr$. *B.* Aus Dibromindenon, gelöst in Alkohol, und Anilin (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 148). — Hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Löslich in Alkalien.

6-Anilid $C_{15}H_{10}BrNO = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OH)\\\dot{C}Br\end{smallmatrix}>C:N.C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Kochen von 5-Bromindenon, gelöst in wenig Alkohol, mit 1 Mol. Anilin (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* 57, 399). — Dunkelrothe Schuppen. Schmelzp.: 190°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösung in heifser Natronlauge ist violett und wird durch Kochen farblos, infolge der Bildung des Körpers $C_9H_5BrO_2$ (s. u.).

Derivat des Benzylamins $C_{16}H_{12}BrNO = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OH)\\\dot{C}Br\end{smallmatrix}>C:N.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Benzylamin in eine kalte, alkoholische Lösung von 5-Bromindenon (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* 57, 403). — Orangebraune, seideglänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. Wird durch Kochen mit verd. Säuren oder Basen nicht verändert.

β-Naphtylamid $C_{19}H_{12}BrNO = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OH)\\\dot{C}Br\end{smallmatrix}>C:N.C_{10}H_7$. *B.* Aus 5-Bromindenon und β-Naphtylamin (MELDOLA, HUGHES). — Rothbraune, mikroskopische Nadeln. Schmilzt gegen 151°.

6-Chlorindenolon, Phenylenchloroxyacetylenketon, β-Chlorketoxyinden $C_9H_5ClO_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(OH)\end{smallmatrix}>CCl$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Methylamino-6-Chlorindenon, Dimethylaminochlorindenon u. s. w. mit Salzsäure und etwas Alkohol (ZINCKE, *B.* 20, 1271). Man fällt mit Wasser. Aus Dichlorindenon und alkoholischem Natron, in der Kälte (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 149). Man fällt die Lösung, nach einigen Tagen, durch verd. HCl. Beim Auflösen von Dichlorketoxyhydrindensäure $C_{10}H_6Cl_2O_4$ oder Chlorbromketoxyhydrindonsäure $C_{10}H_6ClBrO_4$ in Natronlauge (ZINCKE, GERLAND, *B.* 21, 2384). $C_{10}H_6Cl_2O_4 = C_9H_5ClO_2 + CO_2 + HCl$. Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Diketon $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>CClBr$ (ZINCKE, GERLAND). — Atlasglänzende breite Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 114°. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe und wird daraus durch Säuren gefällt. Liefert, beim Erwärmen mit Anilin, das Anilinderivat $C_{15}H_{10}ClNO$ (s. o.). Beim Einleiten von Chlor in die essigsaure Lösung entsteht Dichlordiketohydrinden $C_9H_4Cl_2O_2$.

Pentachlorindenolon(5,7), Perchlor-α-Oxy-α-Indenon $C_9HCl_5O_2 = C_6Cl_4<\begin{smallmatrix}CO\\C(OH)\end{smallmatrix}>CCl$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Anilinopentachlorindenon mit Vitriolöl (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 257). Man fällt mit Wasser. Siehe auch das

Hydrat. — Orangefarbenes Krystallpulver. Schmelzp.: 177°. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Chlor erzeugt Perchlordiketohydrinden. Geht bisweilen in eine unlösliche Modifikation über. Verbindet sich mit Alkoholen. Kräftige Säure. — Anilinsalz $C_9HCl_5O_2.C_6H_7N$. Rothe Blätter oder Nadeln. Schmelzp.: 205°.

Hydrat, Pentachlorindentriol $C_9H_3Cl_5O_3 = C_6Cl_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)_2\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle CCl$. *B.* Man erwärmt 1 Thl. Hexachlorindenon mit 10—12 Thln. Alkohol und 5—6 Thln. Natronlauge (von 10%) und fällt die Lösung des entstandenen Natriumsalzes mit HCl (ZINCKE, GÜNTHER). Das frisch gefällte Perchloroxyindenon verbindet sich mit Wasser, beim Erwärmen damit. — Lachsfarbener Niederschlag. Verliert bei 110° allmählich das Wasser. — $Na.C_9H_2Cl_5O_3 + H_2O$ (?) (über H_2SO_4). Rothe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyläther $C_{10}H_5Cl_5O_3 = C_9H_2Cl_5O_3.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Perchlor-α-Oxyindenolon mit Holzgeist (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 261). — Rothgelbe, lange Nadeln. Verliert oberhalb 110° allmählich CH_4O.

Acetat $C_{11}H_3Cl_5O_3 = C_9Cl_5O_2.C_2H_3O$. Goldglänzende Nadeln oder Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 178—179° (ZINCKE, GÜNTHER).

Bromindenolon, Bromoxindenon, β-Bromketoxyinden $C_9H_5BrO_2$. a. 6-Bromindenolon(5,7) $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle CBr$. *B.* Aus Dibromindenon und alkoholischem Natron, in der Kälte (ROSER, HASELHOFF, *A* 247, 149). Beim Auflösen des Diketons $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle CBr_2$ oder der Säure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH).CO_2H\\CO.CBr_2\end{matrix}\right.$ in Natronlauge (ZINCKE, GERLAND, *B.* 21, 2395). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 119°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Alkalien mit rother Farbe. Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung mit Brom entsteht Dibromketohydrinden $C_9H_4Br_2O_2$.

b. 7-Bromindenolon(5,6) $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\CBr\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Bei ¼—½stündigem Kochen von dem 6-Anilid $C_{15}H_{10}BrNO$ (Schmelzp.: 190°) (S. 169) mit verd. Natronlauge (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* 57, 400). Man fällt die filtrirte Lösung durch verd. HCl. — Dunkelorangefarbene Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 191—192°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, weniger in Benzol. — Kräftige Säure. — $Ba(C_9H_4BrO_2)_2 + 7H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Verliert bei 100° $2H_2O$.

2. ***Truxon*** $(C_9H_6O)_x$. *B.* Beim Eintragen von (1 Thl.) α-Truxillsäure $C_9H_8O_2$ in 20 Thle. rauchender Schwefelsäure (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 22, 784). Man fällt mit Wasser und kocht den Niederschlag mit verd. Ammoniak aus. — Centimeterlange, glänzende Nadeln (aus Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,38). Schmelzp.: 289°. Sublimirt in Blättchen. Sehr schwer löslich. Sehr beständig. Unverändert löslich in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38). Liefert, mit Jodwasserstoff und Phosphor, Truxen C_9H_6. Verbindet sich mit Anilin. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid $C_9H_6Cl_2$. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Dihydrodiphenylenoxyanthrachinon $C_{26}H_{16}O_3$.

Truxonchlorid $C_9H_6Cl_2$. *B.* Aus Truxon und PCl_5 (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 22, 785). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Acetyltruxonoxim $C_{11}H_9NO_2 = C_9H_6:N.O.C_2H_3O$. *B.* Man kocht Truxen 4 bis 6 Stunden mit Hydroxylamin und Eisessig und erhitzt das abgeschiedene Pulver mit Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 23, 320). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 261°.

Truxonanilid $C_{15}H_{11}N = C_9H_6:N.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von (1 Thl.) Truxon mit (1 Thl.) Anilin und (8 Thln.) Eisessig (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 22, 785). — Nädelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 270°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, leichter in Xylol.

2. Ketone $C_{10}H_8O$.

1. ***1,2-Dihydronaphtenon(1)*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\CO.CH_2\end{matrix}\right.$. **2,4,4-Trichlordihydronaphtenon(1), Trichlor-α-Ketonaphtalin, Chlor-α-Naphtochinonchlorid** $C_{10}H_5Cl_3O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO:CCl_2\\CCl:CH\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CCl\\CCl_2.CH\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. α-Naphtol in 10 Thln. Eisessig, bis die Lösung hell wird und etwas freies Chlor enthält (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1037). Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von 2,4-Dichlor-α-Naphtol (Schmelzp.: 107°) (Z., K.). — Grofse,

flache, wasserklare, monokline Prismen. Schmelzp.: 120—121°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Alkohol oder mit verd. Essigsäure, in HCl und Chlor-α-Naphtochinon. Mit Anilin entsteht Anilinonaphtochinonanilid $N(C_6H_5).C_{10}H_5O.NH.C_6H_5$. Wird von Na_2SO_3 oder $SnCl_2$ zu 2,4-Dichlor-α-Naphtol reducirt.

Tetrachlor-1,2-Dihydronaphtenon(1), Tetrachlorketonaphtalin, Dichlor-α-Naphtochinonchlorid $C_{10}H_4Cl_4O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CCl_2\\CCl:CCl\end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CCl\\CCl_2.CCl\end{matrix}\right.$. *B.* Entsteht in zwei Modifikationen beim Einleiten von überschüssigem Chlor in ein nicht gekühltes Gemisch aus 1 Thl. 2,3,4-Trichlor-α-Naphtol und 10 Thln. Eisessig (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1040). Beim Stehen krystallisirt die α-Modifikation aus. Die Mutterlauge wird verdunstet, der Rückstand aus Aether umkrystallisirt und die Krystalle mechanisch ausgelesen.

α-Derivat. Rhomboëderartige Krystalle. Schmelzp.: 104—105°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol oder heifser Essigsäure.

β-Derivat. Entsteht auch durch Uebergiefsen von Pentachlorketonaphtalin, gelöst in absolutem Alkohol, mit alkoholischer Kalilauge (Z., K.). Das α-Derivat wandelt sich, beim Kochen mit Alkohol, theilweise in das β-Derivat um; dabei entsteht gleichzeitig Dichlor-α-Naphtochinon. — Rhombische Krystalle, die am Lichte rasch amethystfarbig werden.

Beide Modifikationen gehen, durch Kochen mit verd. Alkohol oder verd. Essigsäure, in Dichlor-α-Naphtochinon über. Beim Erwärmen mit verd. alkoholischem Kali liefern sie Chloroxynaphtochinon. Mit konc., wässeriger Kalilauge und einigen Tropfen Alkohol entsteht Dichloroxyindencarbonsäure $C_{10}H_8Cl_2O_3$. Beim Eintröpfeln konc., wässeriger Kalilauge in eine warme Lösung in absolutem Alkohol entsteht ein Chloroxy-β-Naphtochinonäthyläther $C_{10}H_4ClO_3.C_2H_5$ (?). Wird von $SnCl_2$ oder Na_2SO_3 zu 2,3,4-Trichlor-α-Naphtol reducirt. Beim Erhitzen mit Braunstein und konc. HCl auf 140° entsteht Hexachlorketohydronaphtalin $C_{10}H_4Cl_6O_2$. Alkoholisches Anilin erzeugt Chloranilinonaphtochinonanilid $N(C_6H_5).C_{10}H_4ClO.NH(C_6H_5)$.

2. ***1,2-Dihydronaphtenon(2)*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\CH_2.CO\end{matrix}\right.$. **1,1-Dichlor-1,2-Dihydronaphtenon(2), α-Dichlor-β-Ketonaphtalin, β-Naphtochinonchlorid** $C_{10}H_6Cl_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl_2.CO\\CH:CH\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von β-Naphtol oder 1-Chlor-β-Naphtol in Eisessig oder $CHCl_3$ (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3384, 3540). — Dicker, gelber Syrup. Anilin erzeugt, beim Einwirken auf die alkoholische Lösung, Anilino-β-Naphtochinon $C_{16}H_{11}NO_2$ und beim Einwirken auf die essigsaure Lösung, Anilinonaphtochinonanilid $C_{22}H_{16}N_2O$. Phenylhydrazin erzeugt β-Benzolazo-α-Chlornaphtalin.

Trichlordihydronaphtenon $C_{10}H_5Cl_3O$. a. 1,1,3-Trichlor-1,2-Dihydronaphtenon(2), β-Trichlor-β-Ketonaphtalin, β-Chlor-β-Naphtochinonchlorid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl_2.CO\\CH\;\;CCl\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erwärmen von Tetrachlor-β-Ketohydronaphtalin $C_{10}H_6Cl_4O$ (S. 165) mit Alkohol (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3551). — *D.* Man leitet Chlor in eine abgekühlte, 10—12procentige Lösung von β-Naphtol in $CHCl_3$ oder Eisessig, bis die Lösung stark nach Chlor riecht, und fällt dann durch das gleiche Volumen Alkohol (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3543). — Dicke, monokline (JENSSEN, *B.* 22, 1033) Krystalle (aus Alkohol oder Eisessigsäure). Schmelzp.: 95—96°. Wird von verd. Alkalien in 2-Chlor-3-Oxynaphtochinon(1,4) umgewandelt. Wird von $SnCl_2$ oder SO_2 zu 1,3-Dichlor-β-Naphtol reducirt. Anilin erzeugt αβ-Dichlor-β-Oxy-α-Naphtylphenylamin $C_{16}H_{11}Cl_2NO$ und β-Chlor-β-Oxynaphtochinonanilid $C_{16}H_{10}ClNO_2$ (Schmelzp.: 235°).

αβ-Dichlor-β-Oxy-α-Naphtylphenylamin $C_{16}H_{11}Cl_2NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl:C.OH\\C(NH_2.C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle CCl$. *B.* Beim Versetzen der alkoholischen Lösung von 1 Thl. β-Trichlor-β-Ketonaphtalin mit 2 Thln. Anilin (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3546). Man filtrirt nach 1—2 Tagen das ausgeschiedene Chloroxynaphtochinonanilid ab und fällt das Filtrat mit salzsäurehaltigem Wasser. — Dicke Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 62°. Leicht löslich in heifsem Eisessig.

Acetylderivat $C_{18}H_{13}Cl_2NO_2 = C_{16}H_{10}Cl_2NO.C_2H_3O$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 164° (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3546).

b. 1,1,4-Trichlor-1,2-Dihydronaphtenon(2), α-Trichlor-β-Ketonaphtalin, α-Chlor-β-Naphtochinonchlorid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl_2.CO\\CCl\;\;CH\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Einleiten der theo-

retischen Menge Chlor in eine eisessigsaure Lösung von 1,4-Dichlor-β-Naphtol, gelöst in der 10fachen Menge Eisessig (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3547). — Dicke, trimetrische (JENSSEN, *B.* 22, 1033) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86—87°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol. Wird von $SnCl_2$ in 1,4-Dichlor-β-Naphtol zurückverwandelt. Alkalien erzeugen β-Oxynaphtochinon. Mit Anilin entstehen β-Naphtochinonanilid, resp. Anilinonaphtochinonanilid.

1,1,3,4-Tetrachlor-1,2-Dihydronaphtenon(2), Tetrachlor-β-Ketonaphtalin $C_6H_4\left<\begin{matrix}CCl_2.CO\\CCl:CCl\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in ein Gemisch aus 1 Thl. 1,3,4-Trichlor-β-Naphtol in 10 Thln. Eisessig (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3548). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 96—97°. Löst sich in koncentrirter Kalilauge unter Bildung von Dichloroxyindencarbonsäure $C_{10}H_6Cl_2O_3$ (S. 1679). Alkoholisches Kali erzeugt die Verbindung $C_{10}H_4ClO_2.OC_2H_5$. Sodalösung wirkt langsam ein und spaltet Dichlor-β-Naphtochinon ab.

Verbindung mit Hexachlortetrahydronaphtenon(2) $C_{20}H_8Cl_{10}O_2 = C_{10}H_4Cl_4O + C_{10}H_4Cl_6O$. *B.* Aus den Komponenten, gelöst in Aether + Ligroïn (ZINCKE, KEGEL, *B.* 22, 1032). Beim Uebersättigen mit Chlorgas von 1,4-Dichlor-β-Naphtol, gelöst in Essigsäure (Z., K.). — Trimetrische (JENSSEN, *B.* 22, 1032) Pyramiden (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 86—87°.

3. Dehydroacetophenonaceton $C_{11}H_{10}O$ s. Acetophenonaceton $C_{11}H_{12}O_2$ (s. Diketone $C_nH_{2n-10}O_2$).

4. Ketone $C_{12}H_{12}O$.

1. ***1¹,3¹-Hexadiënylonphen, Methylcinnamenylvinylketon, Methylcinnamenylakrylsäureketon*** $CH_3.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Man schüttelt die Lösung von 80 Thln. reinem Aceton in 3600 Thln. Wasser mit 40 Thln. Zimmtaldehyd und 40 Thln. Natronlauge von 10%, lässt 48 Stunden lang stehen und krystallisirt dann das ausgeschiedene Produkt aus Aether um (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2321). $C_6H_5.CH:CH.CHO + CO(CH_3)_2 = C_{12}H_{12}O + H_2O$. — Grofse, rhombische Platten (aus Aether). Schmelzpunkt: 68°. Spurenweise löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Verkohlt bei der Destillation im Vakuum. Zerfällt, beim Kochen mit Natriumhypochloritlösung, glatt in $CHCl_3$ und Cinnamenylakrylsäure. $C_{12}H_{12}O + 3ClOH = CHCl_3 + C_{11}H_{10}O_2 + 2H_2O$.

Oxim $C_{12}H_{13}NO = C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(:N.OH).CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153° (SCHOLTZ, *B.* 28, 1726). Leicht löslich in heifsem Alkohol. Zerfällt, bei der Destillation, in H_2O und 2,6-Methylphenylpyridin.

Acetylderivat $C_{14}H_{15}NO_2 = C_{12}H_{12}(C_2H_3O)NO$. Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83° (SCHOLTZ).

Dibromid $C_{12}H_{12}Br_2O = CH_3.CO.C_4H_4Br_2.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Hexadiënylonphen mit einer ätherischen Bromlösung (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2323). — Mikroskopische Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 173,5°. Fast unlöslich in Aether.

Methylnitrocinnamenylvinylketon $C_{12}H_{11}NO_3 = CH_3.CO.C_4H_4.C_6H_4(NO_2)$.

a. o-Nitroderivat. *B.* Man giebt zu der Lösung von 5 Thln. o-Nitrozimmtaldehyd in 170 Thln. absolutem Alkohol 30 Thle. Wasser, dann 10 Thle. reines Aceton und hierauf so lange Natronlauge (von 2%), bis die Flüssigkeit dauernd alkalisch bleibt. Man lässt 3—4 Stunden stehen, filtrirt dann den gebildeten Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol, wobei das Keton $C_{21}H_{16}(NO_2)_2O$ ungelöst bleibt. Das alkalische Filtrat fällt man mit Wasser, presst den Niederschlag ab und krystallisirt ihn wiederholt aus absolutem Alkohol um (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2327). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 73,5°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zerfällt, beim Erwärmen mit einer Lösung von NaClO, in $CHCl_3$ und o-Nitrocinnamenylakrylsäure $C_{11}H_9(NO_2)O_2$.

b. p-Nitroderivat. *B.* Entsteht, neben Dinitrodiphenyldibutinketon $CO(C_{10}H_8.NO_2)_2$. Beim Eintröpfeln von (12—13 ccm) Natronlauge (von 2%) in ein Gemisch aus 5 g p-Nitrozimmtaldehyd, 80 g absol. Alkohol, 15 g H_2O und 10 g Aceton bis zur bleibenden alkalischen Reaktion (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* 253, 353). Man filtrirt nach 12 Stunden das Dinitrodiphenyldibutinketon ab und säuert das Filtrat mit HCl an. Man wäscht den gebildeten Niederschlag mit Soda. — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Hexadiënylonphendiol(3,4) $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$. **Piperonylenaceton** $C_{13}H_{12}O_3 = CH_2{<}O_2{>}C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Aus Piperonylakroleïn,

gelöst in Aceton, und wenig Natronlauge (SCHOLTZ, *B.* 28, 1193). Man fällt, nach einigen Stunden, durch Wasser. — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 89°. Sehr leicht löslich in Aceton (mit dunkelrother Farbe), wenig in Alkohol und Aether. Wird durch Vitriolöl blutroth gefärbt.

Methysticol $C_{13}H_{12}O_3 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.C_4H_4.CO.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methysticinsäure mit verd. HCl (POMERANZ, *M.* 10, 790). $CH_2.O_2.C_6H_3.C_4H_4.CO.CH_2.CO_2H = C_{13}H_{12}O_3 + CO_2$. — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei 143°.

Identisch mit Piperonylenaceton (?).

2. ***6-Methoäthenindanon(5)*** $C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle C:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Indanon mit 1 Mol. Aceton und etwas alkoholischem Kali (KIPPING, *Soc.* 65, 500). — Prismen (aus kaltem Holzgeist). Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in Aether u. s. w.

5. Ketone $C_{13}H_{14}O$.

1. ***1¹,1³-Heptadiënylon(1⁵)phen*** $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.C_2H_5$. *B.* Bei 2tägigem Stehen eines, unter Abkühlen bereiteten, Gemisches aus 10 Thln. Zimmtaldehyd, 10 Thln. Methyläthylketon und 4 Thln. conc. Natriumäthylatlösung (SCHOLTZ, *B.* 29, 614). — Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 108—110°.

Oxim $C_{13}N_{15}NO = C_6H_5.C_4H_4.C(N.OH).C_2H_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 142—143° (SCHOLTZ).

2. ***1⁵-Metho-1¹,1⁴-Hexadiënylonphen, Benzylidenmesityloxyd*** $(CH_3)_2.C:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch äquivalenter Mengen Bittermandelöl und Mesityloxyd (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 351). $(CH_3)_2.C:CH.CO.CH_3 + C_7H_6O = C_{13}H_{14}O + H_2O$. — Hellgelbliche, nach Erdbeeren riechende Flüssigkeit. Siedep.: 178—179° bei 14 mm.

Bromid $C_{13}H_{14}Br_4O = (CH_3)_2.CBr.CHBr.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 180° (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 2461).

3. ***1-Methyl-5-Phenyl-1-Cyclohexenon(3)*** $CH_3.C\langle{CH_2 - CH.C_6H_5 \atop CH.CO.CH_2}\rangle$. *B.* Bei 4stündigem Kochen von 10 g Benzylidendiacetylaceton mit 3 g KOH, gelöst in 70 ccm Wasser (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 279, 84). Beim Kochen von 3-Methyl-5-Phenyl-4,6-Dicarboxäthyl-Δ_2-Keto-R-Hexen mit Kalilauge (K., W.). Bei 2stündigem Kochen von 30 g Benzylidendiacetessigester mit 180 ccm Kalilauge (von 10%) (*D.*) (K., W.). Bei 4stündigem Kochen von 3 g Acetessigesterbenzylidenacetylaceton mit 3 g KOH, gelöst in 150 g Wasser (K., W.). Man erwärmt 50 g Benzylidenbisacetondicarbonsäureester mit der Lösung von 20 g Natrium in 240 g Alkohol 1 Stunde lang auf 100°, versetzt dann mit 200 g Kalilauge (von 10%), verdunstet den Alkohol und kocht den Rückstand 2 Stunden lang (KNOEVENAGEL, *A.* 288, 353). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 35—36°. Siedep.: 202—202,5° bei 30 mm; 188—189° bei 18 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, leicht in Benzol, schwer in Ligroïn.

Oxim $C_{13}H_{15}NO = C_{13}H_{14}:N.OH$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 115° (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 85). Fast unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$.

F. Ketone $C_nH_{2n-14}O$.

I. Ketone $C_{12}H_{10}O$.

1. ***1-Aethanoylnaphten, α-Methylnaphtylketon, Acetonaphton*** $CH_3.CO.C_{10}H_7$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 10 g $AlCl_3$ in 10 g Naphtalin (gelöst in wenig Ligroïn und) vermischt mit 8 g Acetylchlorid (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2898). Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in ein erwärmtes Gemisch aus Naphtalin und Essigsäureanhydrid entstehen α- und β-Methylnaphtylketon (ROUX, *A. ch.* [6] 12, 334; CLAUS, FEIST, *B.* 19, 3180). Durch Schütteln von α-Naphtylacetylen $C_{10}H_7.C:CH$ mit Vitriolöl, dem ⅓ seines Vol. Wasser zugefügt ist (LEROY, *Bl.* [3] 7, 647). — *D.* Zur Trennung vom beigemengten β-Derivat fällt man die alkoholische Lösung des Gemisches durch eine alkoholische Pikrinsäurelösung. Hierbei scheidet sich α-Pikrat aus (ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 59). — Flüssig. Siedep.: 295—296°; 166—167° bei 12 mm. Spec. Gew. = 1,1336 bei 0°.

Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von $KMnO_4$, in der Kälte, zu α-Naphtoylameisensäure $C_{12}H_8O_3$ oxydirt; in der Wärme entstehen CO_2 und α-Naphtoësäure. Mit gelbem Schwefelammonium entsteht bei 220° das Amid $C_{10}H_7.CH_2.CO.NH_2$. — Pikrat $C_{12}H_{10}O.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 116₀ (ROUSSET).

Oxim $C_{12}H_{11}NO = CH_3.C(N.OH).C_{10}H_7$. Krystalle. Schmelzp.: 145° (CLAUS, FEIST); 135—136° (ROUSSET).

Brommethylnaphtylketon $C_{12}H_9BrO$. a. 1²-Derivat $CH_2Br.CO.C_{10}H_7$. *B.* Beim Eintropfen (im Kohlensäurestrome) von 9,5 g Brom in ein Gemisch aus 10 g Methylnaphtylketon und 10 g CS_2 (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2898). — Stechend riechendes Oel.

b. 4-Derivat $CH_3.CO.C_{10}H_6Br$. *B.* Aus (30 g) α-Bromnaphtalin (gelöst in CS_2) mit (30 g) Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHWEITZER, *B.* 24, 551). — Oel. Siedep.: 345—347°.

c. Methyl-β-Bromnaphtylketon $CH_3.CO.C_{10}H_6Br$. Aus β-Bromnaphtalin, gelöst in CS_2, mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHWEITZER, *B.* 24, 552). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 102°.

1²-Anilinomethylnaphtylketon $C_{18}H_{15}NO = NH(C_6H_5).CH_2.CO.C_{10}H_7$. *B.* Aus 1²-Brommethylnaphtylketon und Anilin, in Gegenwart von Alkohol (PAMPEL, SCHMIDT, *B.* 19, 2899). — Hellrothe Krystalle. Schmelzp.: 130°. Unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in heifsem.

1²-Rhodanmethylnaphtylketon $C_{13}H_9NSO = CNS.CH_2.CO.C_{10}H_7$. *B.* Durch Vermischen von 1²-Brommethylnaphtylketon mit einer alkoholischen Lösung von KSCN (PAMPEL, SCHMIDT). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Permutterglänzende Krystalle.

β-Methyloxynaphtylketon $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3.CO.C_{10}H_6.OH$. **Methyläther** $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3.CO.C_{10}H_6.OCH_3$. *B.* Aus β-Naphtolmethyläther mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1209). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 57—58°.

Aethyläther $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3.CO.C_{10}H_6.OC_2H_5$. *B.* Aus β-Naphtoläthyläther mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1210). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 62—63°.

2. ***β-Methylnaphtylketon*** $CH_3.CO.C_{10}H_7$. *B.* Aus Naphtalin, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (MÜLLER, PECHMANN, *B.* 22, 2561; ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 61). Aus β-Naphtylacetylen und Schwefelsäure (LEROY, *Bl.* [3] 7,649). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 300—301°. Siedep.: 171—172° bei 11 mm (R.).

Oxim. Schmelzp.: 142—143° (ROUSSET).

1²,1²-Dibrommethylnaphtylketon $C_{12}H_8Br_2O = CHBr_2.CO.C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Methylnaphtylketon und Brom, gelöst in CS_2 (SCHWEITZER, *B.* 24, 547). — Grofse Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 101°.

Methyloxynaphtylketon $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3.CO.C_{10}H_6.OH$. a. ($\alpha$-)2-Acetylnaphtol(1). *B.* Entsteht, neben Naphtolsulfonsäure, beim Behandeln einer essigsauren Lösung von α-Naphtol mit Schwefelsäure (WITT, *A.* 21, 321). Bei 25 Minuten langem Erhitzen auf 145—150° von (100 g) α-Naphtol mit (150 Thln.) $ZnCl_2$ und (150 Thln.) Eisessig (FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1946). Der Aethyläther desselben (?) Methyloxynaphtylketons entsteht aus α-Naphtoläthyläther, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* 25, 3534). — Blassgrüne, sechsseitige Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 103°. Siedet bei 325° unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, äufserst leicht in Benzol, leicht in CS_2, Eisessig und $CHCl_3$. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch CO_2 gefällt. Die Alkalisalze sind citronengelb und werden durch NaCl völlig niedergeschlagen. Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 180° eine Verbindung $C_{12}H_{11}NO$.

Methyläther $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3.CO.C_{10}H_6.OCH_3$. *B.* Aus α-Naphtolmethyläther mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1208). — Sechsseitige, Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 71—72°. Siedet oberhalb 350°.

Aethyläther $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3.CO.C_{10}H_6.OC_2H_5$. Aus α-Naphtoläthyläther mit Acetylchlorid (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1209). — Säulen (aus Aether). Schmelzpunkt: 78—79°. Siedet gegen 320° unter geringer Zersetzung (FRIEDLÄNDER).

Oxim $C_{12}H_{11}NO_2 = OH.C_{10}H_6.C(N.OH).CH_3$. Schmelzp.: 168—169° (FRIEDLÄNDER).

2-Acetyl-4-Nitronaphtol(1) $C_{12}H_9NO_4 = OH.C_{10}H_5(NO_2).CO.CH_3$. *B.* Beim Eintragen, bei 35°, von (1 Mol.) rauch. HNO_3 in die Lösung von (1 Mol.) 2-Acetyl-1-Naph-

tol in Eisessig (FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1949). Beim Erwärmen auf 100° von 2-Acetyl-1-Naphtol-4-Sulfonsäure mit verd. HNO_3 (F.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

2-Acetyl-4-Aminonaphtol(1) $C_{12}H_{11}NO_2 = OH.C_{10}H_5(NH_2).CO.CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Aceto-4-Nitronaphtol (oder besser von Benzolsulfonsäureazoacetylnaphtol) mit $SnCl_2$ + HCl (FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1949). — Glänzende Nädelchen (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Mit HClO entsteht Acetylnaphtochinonchlorimid. Mit $FeCl_3$ entsteht Aceto α-Naphtochinon. — $(C_{12}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 107° (FRIEDLÄNDER).

Acetylnaphtochinonchlorimid $C_{12}H_8ClNO_2 = CH_3.CO.C_{10}H_5(NCl)O$. *B.* Aus 2-Acetyl-4-Aminonaphtol(1), gelöst in verd. Salzsäure, und Chlorkalklösung (FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1949). — Gelblichbraune Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn.

2-Acetyl-1-Naphtol-4-Sulfonsäure $C_{12}H_{10}SO_5 = CH_3CO.C_{10}H_5(OH).SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von (1 Thl.) 2-Acetylnaphtol mit Vitriolöl (FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1948). — Feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_{12}H_{11}NO = CH_3.C(NH).C_{10}H_6.OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Acetylnaphtol mit 12procentigem, alkoholischem NH_3 auf 180—200° (WITT, *B.* 21, 323). — Goldgelbe, lange Spieſse (aus Alkohol). Bräunt sich bei 180° und schmilzt bei 203° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien und noch leichter durch HCl, in NH_3 und 2-Acetylnaphtol.

b. 2-Acetylnaphtol(4). Bei der Destillation von Benzollävulinsäure (H. ERDMANN, *B.* 21, 635; *A.* 254, 197). $C_6H_5.CH:C(C_2H_3O).CH_2.CO_2H = C_{12}H_{10}O_2 + H_2O$. Man löst das Produkt in sehr verd. Natronlauge, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt sie dann durch Einleiten von CO_2. Zur Reinigung stellt man das ölige Oxim dar und zerlegt dieses durch Kochen mit HCl (E., *A.* 275, 292). — Nadeln. Schmelzp.: 173—174° (E., *A.* 275, 292). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Benzol. In der wässerigen Lösung erzeugt $FeCl_3$ einen flockigen Niederschlag. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ oder CrO_3 entsteht Phtalsäure. Giebt, mit Chinonchlorimiden, die Indophenolreaktion. Die Alkalisalze sind gelb; sie werden, aus wässeriger Lösung, durch NaCl gefällt und durch CO_2 zerlegt.

Acetat $C_{14}H_{12}O_3 = C_2H_3O_2.C_{12}H_9O$. Kurze Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 108—109° (E.).

Bromacetylnaphtol $C_{12}H_9BrO_2$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von 2-Acetylnaphtol(4) in $CHCl_3$ (ERDMANN, HENKE, *A.* 275, 294). — Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 149°. Unlöslich in CS_2 (Trennung vom Dibromacetylnaphtol).

Dibromacetylnaphtol $C_{12}H_8Br_2O_2$. *B.* Wie bei Bromacetylnaphtol (ERDMANN, HENKE). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125°.

Pentabromacetylnaphtolacetat $C_{14}H_7Br_5O_3 = CH_3.CO.C_{10}HBr_5.OC_2H_3O$. *B.* Aus Acetylnaphtolacetat, gelöst in $CHCl_3$, und überschüssigem Brom (E., H.). — Groſse Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 110—111,5°.

Dinitroacetylnaphtol $C_{12}H_8N_2O_6 = CH_3.CO.C_{10}H_4(NO_2)_2.OH$. *B.* Beim Eintragen von 3 g Acetylnaphtol in ein Gemisch aus 6 ccm konc. HNO_3 und 30 ccm Eisessig (ERDMANN, HENKE, *A.* 275, 296). — Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 145—146°.

2. Propanoylnaphten $C_{13}H_{12}O = C_2H_5.CO.C_{10}H_7$. a. ***α-Derivat.*** *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Eintröpfeln von Propionylchlorid in ein Gemisch aus Naphtalin, gelöst in CS_2, und $AlCl_3$ (ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 62). Man trennt die beiden Körper zunächst durch Krystallisation aus Ligroïn und dann durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit 1 Mol. Pikrinsäure. Beim Erkalten krystallisirt zunächst das α-Pikrat. — Flüssig. Siedep.: 305—307°; 166—168° bei 8 mm. Spec. Gew. = 1,1082 bei 0°. Wenig löslich in kaltem Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether und CS_2.

Pikrat $C_{13}H_{12}O.C_6H_3N_3O_7$. Nadeln. Schmelzp.: 77—78° (R.).

Oxim $C_{13}H_{13}NO = C_2H_5.C(N.OH).C_{10}H_7$. Schmelzp.: 57—58° (ROUSSET).

b. ***β-Derivat.*** *B.* Siehe das α-Derivat (ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 63). — Schmelzp.: 56—57°; Siedep.: 312—314°. Wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroïn.

Oxim $C_{13}H_{13}NO = C_2H_5.C(N.OH).C_{10}H_7$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 133° (ROUSSET).

α-**Aethyloxynaphtylketon** $C_{13}H_{12}O_2 = C_2H_5.CO.C_{10}H_6.OH$. *B.* Beim Erhitzen auf 170° von 75 g Propionsäure mit 145 g *α*-Naphtol und 100 g $ZnCl_2$ (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] 43, 95). — Blassgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81°.

Methyläther $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_5.CO.C_{10}H_6.OCH_3$. *B.* Aus *α*-Naphtolmethyläther mit Propionylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1209). — Große Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 58°.

Oxim $C_{14}H_{15}NO_2 = C_2H_5.C(NOH).C_{10}H_6.OCH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 172° (G., E., M.).

Dehydrodiacetylpäonol $C_{13}H_{12}O_4$. — Siehe S. 135.

3. Ketone $C_{14}H_{14}O$.

1. *α-Propylnaphtylketon* $C_3H_7.CO.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben dem *β*-Derivat, aus Naphtalin, gelöst in CS_2, $AlCl_3$ und Butyrylchlorid (ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 65). Man trennt die beiden Derivate durch Darstellung der Pikrate; das *β*-Pikrat ist weniger löslich. — Gelbes Oel. Siedep.: 316—318°; spec. Gew. = 1,0861 bei 0°.

Oxim $C_{14}H_{15}NO = C_3H_7.C(N.OH).C_{10}H_7$. Flüssig. Siedep.: 206—208° bei 13 mm (ROUSSET).

2. *β-Propylnaphtylketon* $C_3H_7.CO.C_{10}H_7$. *B.* Siehe *α*-Propylnaphtylketon (ROUSSET). — *D.* Man trägt allmählich 5 g $AlCl_3$ in ein kochendes Gemisch aus 5 g Naphtalin, 4 g Butyrylchlorid und 150 ccm CS_2 ein und kocht 2 Stunden lang. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung $C_{14}H_{14}O.AlCl_3$ (PERRIER, *Bl.* [3] 15, 322). — Schmelzp.: 50—51°; Siedep.: 322—324°. Krystallisirt, aus Alkohol, in alkoholhaltigen Körnern, die bei 48° schmelzen. — Pikrat $C_{14}H_{14}O.C_6H_3N_3O_7$. Nadeln. Schmelzp.: 68—69°. — $C_{14}H_{14}O.AlCl_3$. Dunkelgrüne Nädelchen. Schmelzp.: 92—95°. Wenig löslich in Ligroïn, sehr leicht in $CHCl_3$. Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt.

Oxim $C_{14}H_{15}NO = C_3H_7.C(N.OH).C_{10}H_7$. Nädelchen. Schmelzp.: 89° (R.).

Propyl-α-Oxynaphtylketon $C_{14}H_{14}O_2 = C_3H_7.CO.C_{10}H_6.OH$. *B.* Aus Buttersäure, *α*-Naphtol und $ZnCl_2$ (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] 43, 97). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 78°.

3. *α-Isopropylnaphtylketon* $(CH_3)_2.CH.CO.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben dem *β*-Derivat, aus Naphtalin (gelöst in CS_2), $AlCl_3$ und Isobutyrylchlorid (ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 66). Die Trennung erfolgt durch Darstellung der Pikrate; das *α*-Pikrat krystallisirt zunächst (aus alkoholischer Lösung). — Flüssig. Siedep.: 308—310°; spec. Gew. = 1,0761 bei 0°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. — Pikrat $C_{14}H_{14}O.C_6H_3N_3O_7$. Schmelzp.: 66—67°.

Oxim $C_{14}H_{15}NO = C_3H_7.C(N.OH).C_{10}H_7$. Nadeln. Schmelzp.: 140° (ROUSSET).

4. *β-Isopropylnaphtylketon* $(CH_3)_2.CH.CO.C_{10}H_7$. *B.* Siehe *α*-Isopropylnaphtylketon (ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 68). — Flüssig. Siedep.: 312—314°; 176° bei 8 mm; spec. Gew. = 1,0617 bei 0°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Oxim $C_{14}H_{15}NO = C_3H_7.C(N.OH).C_{10}H_7$. Schmelzp.: 121—122°; Siedep.: 200—203° bei 12 mm (R.).

Isopropyl-α-Oxynaphtylketon $C_{14}H_{14}O_2 = (CH_3)_2.CH.CO.C_{10}H_6.OH$. *B.* Aus Isobuttersäure, *α*-Naphtol und $ZnCl_2$ bei 180° (GOLDZWEIG, KAISER). — Krystalle. Schmelzpunkt: 78°.

5. *Dimethyläthanoylnaphten* $CH_3.CO.C_{10}H_5(CH_3)_2$. **3,6-Dimethyl-2-Acetyl-1,8-Naphtendiol** $C_{14}H_{14}O_3 = (CH_3)_2.C_{10}H_3(OH)_2.CO.CH_3$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{14}H_{16}O_4$ (s. Acetylaceton Bd. I, 1025) mit Eisessig (COLLIE, *Soc.* 63, 127, 334). — — Glänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 183—184° (kor.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und in Alkalien. $FeCl_3$ erzeugt, in der alkoholischen Lösung, eine Purpurfärbung. Beim Erhitzen mit rauch. HJ auf 180° entsteht ein bei 210—215° siedender Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$. Brom erzeugt ein bei 160—170°, unter Zersetzung, schmelzendes Dibromderivat $C_{14}H_{12}Br_2O_3$. — $Ba.C_{14}H_{12}O_3 + 3H_2O$. Niederschlag, löslich in Natron.

Diacetylderivat $C_{18}H_{18}O_5 = C_{14}H_{12}O(C_2H_3O_2)_2$. Schmelzp: 167—168° (kor.) (COLLIE, *Soc.* 63, 335). Beim Glühen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome entsteht 2,3,6-Trimethylnaphtalin (?) (Schmelzp.: 92—93°; Siedep.: 263—264° kor.).

4. Ketone $C_{15}H_{16}O$.

1. *α-Isobutylnaptylketon* $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben dem *β*-Derivat, aus Naphtalin, gelöst in CS_2, $AlCl_3$ und Isovalerylchlorid (ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 69). Man

stellt die Pikrate dar; das β-Pikrat scheidet sich zunächst aus. — Flüssig. Siedep.: 319—321°; 180—182° bei 9 mm. Spec. Gew. = 1,059 bei 21°.

Oxim $C_{15}H_{17}NO = C_4H_9.C(N.OH).C_{10}H_7$. Zähflüssig. Siedep.: 200—205° bei 10 mm (R.).

2. ***β-Isobutylnaphtylketon*** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.C_{10}H_7$. *B.* Siehe α-Isobutylnaphtylketon (ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 70). — Flüssig. Siedep.: 323—325°; 182—183° bei 7 mm. Spec. Gew. = 1,050 bei 0°. — Pikrat $C_{15}H_{16}O.C_6H_3N_3O_7$. Nadeln. Schmelzp.: 87°.

Oxim $C_{15}H_{17}NO = C_4H_9.C(N.OH).C_{10}H_7$. Schmelzp.: 99°; Siedep.: 208—210° bei 10 mm (R.).

3. ***2,4-Dimethyl-1¹-Phenomethylencyclohexenon(6), 3,5-Dimethyl-6-Benzyliden-Δ₂-Keto-R-Hexen*** $C_6H_5.CH:C\langle{}^{CO.CH}_{CH(CH_3).CH_2}\rangle C.CH_3$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von 2,4-Dimethyl-1-Cyclohexenon (s. Bd. I, 1012), gelöst in wenig Alkohol, mit 1 Mol. Benzaldehyd und einer Spur Natriumäthylat (GARELLI, *G.* 23 [1] 572). Man schüttelt 5 g 2,4-Dimethylcyclohexenon(6) mit 5 g Benzaldehyd und 100 g Natronlauge (von 30%), versetzt mit 20 g Alkohol und lässt einige Tage stehen (KNOEVENAGEL, KLAGES, *A.* 281, 118). — Glänzende Blättchen und Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

Oxim $C_{15}H_{17}NO$. Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 133—134° (GARELLI). Schwer löslich in Ligroïn. Unlöslich in Alkalien.

4. ***2-Methyl-4-Phenoäthencyclohexenon(6), Methyl-5-Styro-1-Cyclohexenon(3)*** $C_6H_5.CH:CH.CH\langle{}^{CH_2.CO}_{CH_2.C(CH_3)}\rangle CH$. *B.* Bei 8stündigem Kochen von 14 g Styrilidendiacetessigester mit 6 g KOH und 1500 ccm Wasser (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 92). — Schmelzp.: 56°. Siedep.: 243° bei 10 mm. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Alkohol, Aether und Benzol, leicht in Ligroïn.

Oxim $C_{15}H_{17}NO = C_{15}H_{16}:N.OH$. Schmelzp.: 176—177° (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 93). Fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

G. Ketone $C_nH_{2n-16}O = (C_nH_{2n-7})_2CO$.

Die Ketone $C_nH_{2n-16}O$ entstehen:
1. Durch Glühen der Calciumsalze der Säuren $C_nH_{2n-8}O$.
2. Aus einem Säurechlorid und einem Metallradikal:

$$C_6H_5.COCl + Hg(C_6H_5)_2 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + Hg(C_6H_5)Cl.$$

3. Beim Behandeln eines Gemenges aus einem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} und einem Säurechlorid $C_nH_{2n-7}OCl$ mit $AlCl_3$. Um nach diesem Verfahren p-Ketone darzustellen, trägt man (1 Thl.) $AlCl_3$ in CS_2 ein und giefst allmählich ein flüssiges Gemisch aus dem Kohlenwasserstoff, (1 Thl.) Säurechlorid und nöthigenfalls CS_2 hinzu, indem man jedesmal wartet, bis die Entwickelung von HCl nachgelassen hat. Dann tröpfelt man allmählich Wasser hinzu, schüttelt um und destillirt mit Wasserdampf. Vom Rückstande giefst man die wässerige Lösung ab, versetzt den Rückstand mit verdünntem HCl und destillirt wieder mit Wasser. Das zurückgebliebene Keton wird entwässert und fraktionnirt (ELBS, *J. pr.* [2] 33, 181).

4. Beim Erhitzen eines Gemenges von aromatischer Säure und eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-6} mit Phosphorsäureanhydrid:

$$C_6H_5.CO_2H + C_6H_6 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + H_2O.$$

5. Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, in Gegenwart von Chloraluminium:

$$COCl_2 + 2C_6H_6 = CO(C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

6. Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-14}:

$$(C_6H_5)_2CH_2 + O_2 = (C_6H_5)_2.CO + H_2O.$$

Die Ketone $C_nH_{2n-16}O$ verbinden sich nicht mit Alkalidisulfiten. Gegen Natriumamalgam verhalten sie sich wie die Ketone $C_nH_{2n-8}O$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden sie zu Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-14} reducirt. Ketone, welche eine Seitenkette haben, gehen bei der Oxydation leicht in eine Säure über:

$$C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O.$$

Die Ketone $C_nH_{2n-16}O$ mit zwei Methylgruppen, beide in der o-Stellung zum CO, liefern mit NH_3O keine Ketoxime, sondern nur deren Umsetzungsprodukte (d. i. die isomeren Säureamide). Das Keton $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3$ verbindet sich überhaupt nicht mit NH_3O (SMITH, *B.* 24, 4058).

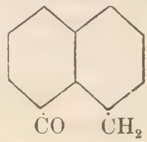
Oxyketone $C_nH_{2n-15}O(OH)$ entstehen aus den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ durch den polymerisirenden Einfluſs von Cyankalium. $2C_6H_5.CHO = C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$. Diese Oxyketone enthalten das Hydroxyl in der Seitenkette.

Durch Einwirkung der Säurechloride $C_nH_{2n-7}O.Cl$ auf Phenole $C_nH_{2n-6}O$ (in Gegenwart von Zink) entstehen Oxyketone, welche das Hydroxyl im Kern enthalten. $C_6H_5.COCl + C_6H_5.OH = C_6H_5.CO.C_6H_4.OH + HCl$. (Der Eintritt des Benzoyls $C_6H_5.CO$ erfolgt an der p-Stelle im Phenol. Diese Oxyketone werden auch erhalten durch Behandeln von Aminoketonen (mit der Aminogruppe im Kern) mit salpetriger Säure.

Dioxyketone sind dargestellt worden:

1. Durch Behandeln zweiatomiger Phenole mit Säurechloriden und $ZnCl_2$. $C_6H_4(OC_7H_5O)_2 + C_6H_5.COCl = C_6H_5.CO.C_6H_3(O.C_7H_5O)_2 + HCl$.
2. Durch Behandeln von Phenolen (auch mehrwerthigen) mit Oxysäuren und $SnCl_4$ (oder $ZnCl_2$). $C_6H_5.OH + OH.C_6H_4.CO_2H = OH.C_6H_4.CO.C_6H_4(OH) + H_2O$. (Der Eintritt der Gruppe $OH.C_6H_4.CO$ erfolgt an der p-Stelle des Phenols.) $C_6H_4(OH)_2 + OH.C_6H_4.CO_2H = (OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4(OH) + H_2O$.
3. Durch Behandeln von Diaminoketonen mit salpetriger Säure.

Oxyketone werden, durch Erwärmen mit konc. Schwefelsäure, in Phenole (resp. deren Sulfonsäuren) und Oxysäuren zerlegt, und zwar geht das hydroxylärmste Radikal in die Säure ein (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 368). $(OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.OH + H_2O = (OH)_2.C_6H_4 + CO_2H.C_6H_4.OH$. o,o-Dioxyketone liefern aber dabei Anhydride $OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.OH = C_{13}H_8O_2 + H_2O$.

1. Aethylylonnaphten(1,8), Acenaphtenon $C_{12}H_8O =$  . *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine siedende Eisessiglösung von Acenaphtenchinon $C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{CO}$ (GRAEBE, GFELLER, *A.* 276, 12). Bei kurzem Kochen von Acenaphtylenglykol $C_{12}H_{10}O_2$ mit konc. HCl (GRÄBE, JEQUIER, *A.* 290, 197). Bei allmählichem Eintragen von 1,5—1,8 Thln. Zinkstaub in eine heiſse Lösung von 1 Thl. Acenaphtenchinon in 4 Thln. Eisessig (G., J.). Beim Behandeln von Dichloracenaphtenchinon mit Zinkstaub und Eisessig (G., J.). — Nadeln. Schmelzp.: 121° (kor.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Kochen mit wässeriger Natronlauge, an der Luft, entsteht Naphtalsäure; mit alkoholischem Kali (oder mit Acetylchlorid) entsteht der Biacenaphtylidenon. Geht, durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig, in Acenaphtylen über. Bei längerem Kochen mit Natronlauge resultirt Naphtalsäure. Mit Benzaldehyd (+ etwas Natronlauge) wird Benzylidenacetophenon gebildet. — Pikrat $C_{12}H_8O.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 113°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Oxim $C_{12}H_9NO = C_{10}H_6\langle{}^{CH_2}_{C:N.OH}$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 175° (GR., G.).

1,1-Dichloracenaphtenon $C_{12}H_6Cl_2O = C_{10}H_6\langle{}^{CCl_2}_{CO}$. *B.* Bei $1^1/_2$stündigem Kochen von 1 Acenaphtenchinon mit 4 Thln. Toluol und (1 Mol.) PCl_5 (GRAEBE, JEQUIER, *A.* 290, 198). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 146,5°. Wenig löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° wird Acenaphtenchinon regenerirt. Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Acenaphtenon.

1-Bromacenaphtenon $C_{12}H_7BrO = C_{10}H_6\langle{}^{CHBr}_{CO}$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Acenaphtenon und (1 Mol.) Brom in CS_2 (GRAEBE, JEQUIER, *A.* 290, 201). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 112°. Verliert, schon beim Erwärmen mit verd. Natronlauge, alles Brom.

2. Diphenylmethanon, Benzophenon $C_{13}H_{10}O = (C_6H_5)_2.CO$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Calciumbenzoat (PELIGOT, *A.* 12, 41; CHANCEL, *A.* 72, 279). Aus Benzoylchlorid mit Quecksilberphenyl bei 180° (OTTO, *B.* 3, 197). Beim Erhitzen von Benzoyl-

chlorid mit Benzol und etwas Zink auf 180—200° entsteht eine kleine Menge Benzophenon (Grucarevic, Merz, *B.* 6, 1243). Mehr Benzophenon entsteht aus Benzol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (Friedel, Crafts, *A. ch.* [6] 1, 510). Aus Benzoësäure, Benzol und P_2O_5 bei 180—200° (Kollarits, Merz, Z. 1871, 705; *B.* 6, 538). Aus Benzol und $CO.Cl_2$ bei Gegenwart von Chloraluminium (Friedel, Crafts, *A. ch.* [6] 1, 518). Bei der Oxydation von Diphenylmethan (Zincke, *A.* 159, 377). Beim Erhitzen von Thionyl-1-Aminoäthylphen, im Rohr, auf 200° und Destillation des Produktes mit Natronlauge (Michaelis, Linow, *B.* 26, 2167). — *D.* Man destillirt Calciumbenzoat, fraktionnirt das Destillat und fängt das bei 190—210° Siedende gesondert auf. Dieser Antheil wird abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. — Man leitet Chlorkohlenoxydgas durch Benzol, dem etwas festes Chloraluminium zugesetzt ist, oder man sättigt Benzol mit $COCl_2$, in der Kälte, und giebt, in kleinen Antheilen, Chloraluminium hinzu (Friedel, Crafts, Ador, *B.* 10, 1854). — Grofse, rhombische (Wickel, *J.* 1884, 464; 1885, 1642) Prismen. Schmelzp.: 48—48,5° (Linnemann, *A.* 133, 4). Siedep.: 170° bei 15 mm (Angelbis, Anschütz, *B.* 17, 165); 296—297° (Fr., Cr., A.); 305° (i. D.) (Zincke). Siedepunkte (Crafts, *Bl.* 39, 282):

303,7°	bei	723,05 mm	304,7°	bei	738,52 mm	305,7°	bei	754,03 mm
303,9°	„	726,29 „	304,9°	„	741,60 „	305,9°	„	757,17 „
304,1°	„	729,33 „	305,1°	„	744,69 „	306,1°	„	760,32 „
304,3°	„	732,38 „	305,3°	„	747,79 „	306,3°	„	763,48 „
304,5°	„	735,45 „	305,5°	„	750,91 „	306,4°	„	765,06 „

Molekular-Verbrennungswärme = 1557,556 Cal. (Stohmann, Rodatz, Herzberg, *J. pr.* [2] 36, 357). Schmelzwärme: Brunner, *B.* 27, 2106. Brechungsvermögen: Eykman, *R.* 14, 189. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Durchleiten von Benzophenondämpfen durch ein hellroth glühendes Rohr entstehen: Benzol, Biphenyl, p-Diphenylbenzol, CO und Wasserstoff; bei Weifsgluth entstehen fast nur CO und Wasserstoff (Barbier, Roux, *Bl.* 46, 270). Zerfällt, beim Erbitzen mit Kalikalk auf 260°, in Benzol und Benzoësäure (Chancel). Verbindet sich nicht mit Ammoniak (Pauly, *A.* 187, 199). Mit alkoholischem $(NH_4)HS$ entsteht das Merkaptan $C_{26}H_{20}(SH)_2$. P_2S_5 erzeugt bei 100° das Merkaptan $C_{26}H_{22}S_2$ und bei 140° die Verbindung $C_{26}H_{20}S_5P_2$ (s. Bd. II, S. 1105). Beim Erhitzen mit P_2S_5 und Benzol entsteht Thiobenzophenon. Wird von Natriumamalgam zu Diphenylmethanol $C_{13}H_{12}O$ reducirt. Ebenso durch Erhitzen mit Zinkäthyl und Zerlegen des Produktes durch Wasser (Delacre, *Privatmitth.*). Erwärmt man mit einem Gemisch aus Methyljodid und Kupferzink (und giebt dann Wasser hinzu), so resultirt Benzpinakon $(C_6H_5)_2C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$ (Delacre). Auch beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 310° entsteht Diphenylmethanol (Kerp, *B.* 28, 1477). Mit Zink und Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung, entsteht zunächst Benzpinakon, dann α-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ und bei langer Einwirkung noch viel β-Benzpinakolin (Thörner, Zincke, *B.* 11, 1396). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird Diphenylmethan gebildet (Graebe, *B.* 8, 1624). Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht, neben Tetraphenyläthan und Tetraphenyläthylen beim Glühen von Benzophenon mit Zinkstaub (Städel, *A.* 194, 307). Beim Erhitzen von Benzophenon mit Ammoniumformiat auf 220° wird Formylbenzhydrylamin $(C_6H_5)_2CH.NH.CHO$ gebildet. PCl_5 erzeugt das Chlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$. Brom wirkt erst in höherer Temperatur und dann substituirend ein. Beim Nitriren entstehen 3,3¹-, 2,2¹-, 2,3¹-Dinitrobenzophenon. Mit Brombenzol, Natrium und Aether entstehen Triphenylcarbinol und wenig Benzoësäure. Benzophenon verbindet sich mit Vitriolöl zu einer Disulfonsäure und mit rauchender Schwefelsäure zu dem Sulfon $SO_2.(C_6H_4)_2.CO$. Aus Benzophenon, Bernsteinester und Natriumäthylat entsteht Diphenylitakonsäureester und ebenso mit Brenzweinsäureester (+ C_2H_5ONa) α-Methyl-γ-Diphenylitakonsäureester. — $C_{13}H_{10}O.HgCl_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 81° (Volhard, *A.* 267, 185). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $(Na.C_{12}H_{10}O)_2$. Dunkelblaue Krystalle, erhalten durch mehrtägiges Stehen einer Lösung von Benzophenon in absol. Aether mit Natrium (Beckmann, Paul, *A.* 266, 6). Wird durch Wasser sofort zerlegt in Benzophenon, Benzhydrol und Benzpinakon. Absorbirt CO_2; die Verbindung wird durch Wasser in Benzophenon und Benzilsäure zerlegt.

Allotropes Benzophenon. Entsteht, unter nicht sicher festgestellten Bedingungen, bei der Oxydation von Diphenylmethan und bei der Destillation eines Gemenges von benzoësaurem und essigsaurem Calcium (Zincke, *A.* 159, 377). Bei der Destillation von Benzophenon (Schmelzp.: 48—49°) (R. Meyer, *B.* 22, 550; Tanatar, *Ж.* 24, 621). — Grofse, monokline Krystalle. Schmelzp.: 26—26,5°. Siedet bei derselben Temperatur wie das gewöhnliche Benzophenon. Molekulare Wärmetönung beim Uebergang der monoklinen Form in die rhombische: Tanatar, *Ж.* 24, 624. Geht, durch Berührung mit gewöhnlichem Benzophenon, in die letztere Modifikation über. Leicht löslich in Alkohol und Aether; die Lösungen hinterlassen beim Verdunsten ein Oel, das nur nach längerem

Stehen oder durch Berührung mit einem Krystalle Benzophenon fest wird. Liefert dasselbe Oxim, wie das Benzophenon vom Schmelzp. 48—49°. Lässt sich unverändert aufbewahren.

Diphenylmethylenäthylendisulfid $C_{15}H_{14}S_2 = (C_6H_5)_2.C\langle{}^{S}_{S}\rangle C_2H_4$. *B.* Aus Benzophenon und Dithioglykol (FASBENDER, *B.* 21, 1477). — Lange, breite Tafeln aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 106°.

Benzophenonphenylmerkaptol $C_{25}H_{20}S_2 = (C_6H_5)_2.C(S.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein erwärmtes und mit wenig $ZnCl_2$ versetztes Gemisch aus 1 Mol. Benzophenon und 2 Mol. Thiophenol (BAUMANN, *B.* 18, 888). — — Kurze, glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 139°. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Diphenylmethylenthioglykolsäure $C_{17}H_{16}S_2O_4 = (C_6H_5)_2.C(S.CH_2.CO_2H)_2$. *B.* Aus Benzophenon, Thioglykolsäure und etwas $ZnCl_2$ (BONGARTZ, *B.* 21, 483). — Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmilzt bei 175—176°, unter Verlust von CO_2 und $CH_3.SH$.

Chlorbenzophenon $C_{13}H_9ClO = C_6H_4Cl.CO.C_6H_5$. a. o-Chlorderivat. *B.* Aus o-Chlorbenzoylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (OVERTON, *B.* 26, 29). — Oel. Siedet gegen 330°.

b. m-Chlorderivat. *B.* Aus m-Chlorbenzoylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (HANTZSCH, *B.* 24, 57). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 82—83°. Schwer löslich in Alkohol.

c. p-Derivat. *B.* Aus Chlorbenzol, Benzoësäure und P_2O_5 bei 180—200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 547). Aus (20 g) Benzoylchlorid mit (15 g) Chlorbenzol und $AlCl_3$ (WEGERHOFF, *A.* 252, 6). Aus p-Chlorbenzoylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (DEMUTH, DITTRICH, *B.* 23, 3609). — Breite Nadeln (aus Aether-Alkohol); Schuppen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 75,5—76° (K., M.); 77—78° (W.). Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Leicht löslich in Aether, wenig in kaltem Weingeist und in Ligroïn.

4¹.4-Dichlorbenzophenon $C_{13}H_8Cl_2O = CO(C_6H_4Cl)_2$. *B.* Aus p-Chlorbenzoylchlorid, C_6H_5Cl (+ CS_2) und $AlCl_3$ (DITTRICH, *A.* 264, 175). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 144—145°.

Brombenzophenon $C_{13}H_9BrO = C_6H_4Br.CO.C_6H_5$. a. o-Bromderivat. *B.* Aus o-Brombenzoylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (CATHCART, V. MEYER, *B.* 25, 1498). — Krystalle. Schmelzp.: 42°. Liefert mit $NH_3O.HCl$ Brombenzophenonoxim; mit NH_3O (und Kali) entsteht Phenylindoxazen $C_{13}H_9NO$.

b. m-Brombenzophenon. *B.* Aus Brombenzol, Benzoësäure und P_2O_5 bei 180 bis 200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 447). Aus m-Brombenzoylchlorid, C_6H_6 und $AlCl_3$ (KOTTENHAHN, *A.* 264, 170). — Nadeln. Schmelzp.: 81,5° (K., M.); 77° (KTTN.). Destillirt unzersetzt.

s-Dibrombenzophenon $C_{13}H_8Br_2O = CO(C_6H_4Br)_2$. a. m-Derivat. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 150° von (10 g) Benzophenon mit (18 g) Brom, etwas Jod und (4 ccm) Wasser (DEMUTH, DITTRICH, *B.* 23, 3614). — Breite, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

b. p-Derivat. *B.* Aus p-Brombenzoylchlorid, Brombenzol (+ CS_2) und $AlCl_3$ (HOFFMANN, *A.* 264, 163; SCHÖPFF, *B.* 24, 3768). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether).

c. op-Derivat. *B.* Bei ½stündigem Erwärmen von 1 Thl. o-Brombenzoylchlorid, 1 Thl. Brombenzol und 2 Thln. CS_2 mit $AlCl_3$ (HEIDENREICH, *B.* 27, 1453). — Schmelzp.: 51—52°. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat entsteht p-Bromphenylindoxazen $C_{13}H_8BrNO$.

Oxim $C_{13}H_9Br_2NO = C_{13}H_8Br_2:N.OH$. Schmelzp.: 140—142° (HEIDENREICH, *B.* 27, 1454).

Gebromtes Benzophenon $C_{26}H_{15}Br_5O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzophenon mit Brom auf 150° (LINNEMANN, *A.* 133, 5). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 125°.

Jodbenzophenon $C_{13}H_9JO = C_6H_5.CO.C_6H_4J$. a. o-Jodderivat. Langsam erstarrendes Oel (WACHTER, *B.* 26, 1745).

b. p-Jodderivat. *B.* Aus p-Jodbenzoylchlorid, Benzol (+ CS_2) und HOFFMANN, *A.* 264, 167). — Schmelzp.: 102—103°.

s-p-Dijodbenzophenon $C_{13}H_8J_2O = CO(C_6H_4J)_2$. *B.* Aus p-Jodbenzoylchlorid, C_6H_5J (+ CS_2) und $AlCl_3$ (HOFFMANN). — Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: 233 bis 234°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

p-Dicyanbenzophenon $C_{15}H_8N_2O = CO(C_6H_4.CN)_2$. *B.* Bei der trockenen Destillation von p-cyanbenzoësaurem Calcium (BRÖMME, *B.* 20, 521). — Warzen. Schmelzp.: 204,5°. Sublimirt unzersetzt. Etwas löslich in Ligroïn und in heifsem Wasser, sehr leicht

in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in CS_2. Geht, durch Kochen mit alkoholischem Kali, in Benzophenon-p-Dicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$ über. Verbindet sich mit drei Molekülen Phenylhydrazin.

Nitrobenzophenon $C_{13}H_9NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Derivat. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von 28—30 g CrO_3 in 300 g Eisessig in eine kochende Lösung von 10 g o-Nitrodiphenylmethan $C_6H_4(NO_2)CH_2.C_6H_5$ in 20 g Eisessig (Geigy, Königs, *B.* 18, 2403). Man destillirt den meisten Eisessig ab, neutralisirt den Rückstand mit NH_3, kocht den hierbei entstehenden Niederschlag mit Soda aus und krystallirt ihn aus Alkohol um. — Krystalle. Schmelzp.: 105°. Ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol. Beim Nitriren entstehen 2,2¹-, 2,3¹- und 2,4¹-Dinitrobenzophenon.

b. m-Derivat. *B.* Beim Kochen von m-Nitrodiphenylmethan mit Chromsäuregemisch (Becker, *B.* 15, 2090). Beim Eintragen von 10 Thln. $AlCl_3$ in eine Lösung von 5 g m-Nitrobenzoylchlorid in 4—5 Thln. reinem Benzol (Geigy, Königs, *B.* 18, 2401). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—95° (G., K.). Beim Nitriren entstehen 3,3¹-, 2,3¹-wenig 3,4¹-Dinitrobenzophenon.

c. p-Derivat. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer eisessigsauren Lösung von p-Nitrodiphenylmethan mit der theoretischen Menge CrO_3 (Basler, *B.* 16, 2717). — Kleine Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 138°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, wenig in Ligroïn und CS_2, ziemlich leicht in Benzol. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Sn + HCl, in p-Aminodiphenylmethan um. Beim Nitriren entstehen 3,4¹-, 2,4¹- und 4,4¹-Dinitrobenzophenon.

Dinitrobenzophenon $C_{13}H_8N_2O_5 = [C_6H_4(NO_2)]_2.CO$. *B.* Beim Auflösen von Benzophenon in rauchender Salpetersäure (Chancel, Laurent, *J.* 1847/48, 667) entsteht γ- und in viel gröfserer Menge β-Dinitrobenzophenon (Städel, *A.* 194, 349). Ebenso beim Behandeln von Benzhydrol $(C_6H_5)_2)CH(OH)$ mit rauchender Salpetersäure (Linnemann, *A.* 133, 100; Städel). Beim Oxydiren der beiden isomeren Dinitrodiphenylmethane (Schmelzpunkt: 183° und 118°) mit Chromsäure entstehen α- und δ-Dinitrobenzoëphenon (Doer, *B.* 5, 797; Städel, *B.* 23, 2579).

2,2¹-(γ-)Derivat. *B.* Entsteht, neben 2,3¹- und 2,4¹-Dinitrophenon beim Eintragen von (1 Thl.) 2-Nitrobenzophenon in (2 Thle.) HNO_3 (spec. Gew. = 1,53) (Städel, *B.* 27, 2110; *A.* 283, 166). Man trennt die Verbindungen durch fraktionirte Krystallisation aus Toluol: erst scheidet sich 2,2¹-Derivat, dann das 2,3¹-Derivat, und zuletzt das 2,4-Derivat aus. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 188°.

2,3¹-(ε)-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem 2,2¹-Derivat, bei Nitriren von 2-Nitrobenzophenon und in kleinen Mengen beim Nitriren von 3-Nitrobenzophenon (Städel, *B.* 27, 2110). Entsteht, neben zwei Isomeren, beim Nitriren von Benzophenon (Städel, *A.* 283, 164). Man trennt die drei Verbindungen durch fraktionnirte Krystallisation aus Toluol. Zuerst scheidet sich das 2,2¹-Dinitrobenzophenon aus; die beiden anderen werden durch Auslesen getrennt. — Glänzende, rhombische Säulen (aus Toluol). Schmelzp.: 126°.

2,4¹-(δ-)Dinitrobenzophenon. *B.* Bei der Oxydation von β-Dinitrodiphenylmethan (Schmelzp.: 118°) durch eine Lösung von CrO_3 in Eisessig (Städel, *B.* 24, 2578; *A.* 283, 167). Beim Nitriren von 4-Nitrobenzophenon (Städel, *B.* 27, 2110). — Krystalle. Schmelzpunkt: 196—197°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol.

3,3¹-(β-)Dinitrobenzophenon. *B.* Durch Oxydation von 3,3¹-Dinitrodiphenylmethan mit CrO_3 (+ Eisessig) (Gattermann, Rüdt, *B.* 27, 2296). Entsteht, neben dem 2,3¹-Derivat und wenig 3,4¹-Derivat, beim Eintragen von 3-Nitrobenzophenon in (2 Thle.) HNO_3 (spec. Gew. 1,53) (Städel, *B.* 27, 2110; *A.* 283, 167). — Breite Tafeln. Schmelzpunkt: 148—149°.

3,4¹-Derivat. *B.* Entsteht, neben 3,3¹- und 2,3¹-Dinitrobenzophenon, beim Eintragen von (1 Thl.) 3-Nitrobenzophenon in (2 Thle.) HNO_3 (spec. Gew. = 1,53) (Staedel, *B.* 27, 2110; *A.* 283, 167). Beim Nitriren von 4-Nitrobenzophenon (St.) Bei 4—5stündigem Kochen von 4 g 3,4¹-Dinitrodiphenylmethan mit 8 g CrO_3, gelöst in Eisessig (Gattermann, Rüdt, *B.* 27, 2294). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 175° (G., R.); 172 (St.).

4,4¹-(α)-Dinitrobenzophenon. *D.* Man trägt Benzophenon in (8—10 Thle.) abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) ein, erwärmt auf 60° und hält die Lösung einige Stunden bei dieser Temperatur. Dann fällt man mit Wasser, wäscht den Niederschlag und krystallisirt ihn aus Eisessig um. Erst krystallisiren Nadeln von α-Dinitrobenzophenon, dann Blättchen der β-Modifikation (Städel). Bequemer erfolgt die Darstellung durch Oxydation von α-Dinitrodiphenylmethan (Schmelzp.: 183°) mit einer Lösung von CrO_3 in Eisessig (Städel, Sauer, *B.* 11, 1747). Beim Nitriren von 4-Nitrobenzophenon (Städel, *B.* 27, 2110). — Sehr lange Nadeln. Schmelzp.: 189—190° (St.).

Tetranitrobenzophenon $C_{13}H_6N_4O_9 = C_{13}H_6(NO_2)_4O$. *B.* Beim Erhitzen von Tetranitrodiphenylmethan $C_{13}H_8(NO_2)_4$ mit CrO_3 und Eisessig (STÄDEL, *A.* 218, 341). — Sehr kleine Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 225°. Sehr schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol. Wird von salzsaurem Zinnchlorid in Diaminoakridon $C_{13}H_{11}N_3O$ übergeführt.

p-Brom-m-Nitrobenzophenon $C_{13}H_8BrNO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3Br(NO_2)$. *B.* Aus (14 g) p-Brom-m-Benzoylchlorid, gelöst in (50—60 g) Benzol, und (40 g) $AlCl_3$ (SCHÖPFF, *B.* 24, 3771). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112—113°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, leicht in Eisessig, schwer in Ligroïn.

Di-p-Brom-m-Nitrobenzophenon $C_{13}H_7Br_2NO_3 = C_6H_4Br.CO.C_6H_3Br(NO_2)$. *B.* Aus (26 g) p-Brom-m-Nitrobenzoylchlorid, gelöst in CS_2, mit (17 g) C_6H_5Br und (45 g) $AlCl_3$ (SCHÖPFF, *B.* 24, 3772). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°.

Di-p-Brom-Di-m-Nitrobenzophenon $C_{13}H_6Br_2N_2O_5 = [C_6H_3Br(NO_2)]_2CO$. *B.* Aus s-Di-p-Brombenzophenon und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) in der Kälte (SCHÖPFF, *B.* 24, 3774). — Nadeln. Schmelzp.: 152—153°.

Aminobenzophenon, Benzoylanilin $C_{13}H_{11}NO = C_6H_5.CO.C_6H_4(NH_2)$. a. o-Derivat. *B.* Man versetzt eine Lösung von 20 g o-Nitrobenzophenon in 400 ccm absolutem Alkohol mit Zinn und dann mit 45 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,19), kocht 1½ bis 2 Stunden lang, verdünnt dann mit Wasser und fällt mit Natron (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2403; GABRIEL, STELZNER, *B.* 29, 1303). Beim Eintragen eines Gemisches aus 10 g feuchtem o-Benzoylbenzoësäureamid und 30 ccm Natronlauge (von 10%) in NaBrO (15 g NaOH, 100 cbm H_2O, 15 g Brom) bei höchstens 8° (GRAEBE, ULLMANN, *A.* 291, 13). Man kocht die filtrirte Lösung mit Alkohol. — Hellgelbe Blättchen oder derbe, glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°. Wird von Natriumamalgam in Aminobenzhydrol umgewandelt. Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 195° entsteht 4-Phenylchinazolon $C_{14}H_{10}N_2O$. $NH_3O.HCl$ erzeugt bei 140° Benzenylphenylenamidin. Liefert, mit Paraldehyd und verdünnter H_2SO_4, Phenylchinaldylketon $C_{10}H_8N.CO.C_6H_5$. Mit Aceton und Kalilauge entsteht Phenylchinaldin $C_{17}H_{13}N$. Zerfällt, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ und wenig Wasser auf 200°, in Anilin und Benzoësäure (KÖNIGS, NEF, *B.* 19, 2431). Beim Erhitzen mit PbO auf 320° entsteht Akridon $C_{13}H_{11}NO$. Mit HNO_2 entstehen Oxybenzophenon und Fluorenon $C_{13}H_8O$. Beim Behandeln mit HNO_2 und Eintragen des Produktes in Na_2SO_3-Lösung entstehen Iz-2,3-Oxyphenylindazol $C_{13}H_{10}N_2O$ und dann Iz-3-Phenylindazol. Das Hydrochlorid zerfällt bei 130° in HCl, H_2O und Anhydrodiaminobenzophenon. Mit PCl_5 entsteht wenig Akridin. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 179—180°, unter Abspaltung von HCl.

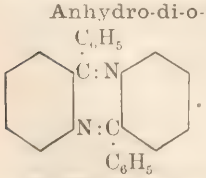
o-Acetaminobenzophenon $C_{15}H_{13}NO_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO.C_6H_5$. Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 72° (AUWERS, MEYENBURG, *B.* 24, 2384); 88,5 bis 89° (BISCHLER, BARAD, *B.* 25, 3081). Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 170° 2-Methyl-4-Phenylchinazolin $C_{15}H_{12}N_2$.

o-Propionaminobenzophenon $C_{16}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.CO.CH_2.CH_3$. Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 78,5° (BISCHLER, BARAD, *B.* 25, 3085). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 170° 2-Aethyl-4-Phenylchinazolin $C_{16}H_{14}N_2$.

o-Butyraminobenzophenon $C_{17}H_{17}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.CO.C_3H_7$. Kleine Rhomben (aus Alkohol). Schmelzp.: 56° (BISCHLER, BARAD, *B.* 25, 3087). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

o-Benzaminobenzophenon $C_{20}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 80,5° (BISCHLER, BARAD, *B.* 25, 3090). — Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in warmem Alkohol und Benzol.

Anhydro-di-o-Aminobenzophenon, Diphenylphenhomazin $C_{26}H_{18}N_2$ =



. *B.* Bei langsamem Erhitzen von salzsaurem o-Aminobenzophenon auf 130° (SONDHEIMER, *B.* 29, 1273). Man löst das Produkt in Aether und wäscht den ätherischen Auszug mit verd. HCl. — Gelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 190°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr schwer in Ligroïn und in verd. Säuren. Beständig gegen Alkalien. Wird von konc. HCl bei 160° in o-Aminobenzophenon zurückverwandelt.

b. m-Derivat. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzophenon mit salzsaurem Zinnchlorür (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2401). Man verjagt den Alkohol, übersättigt den Rückstand mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Gelbe, verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 87°. Schwer löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Aether. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 187°.

c. p-Derivat. *B.* Beim Kochen von Phtalylbenzoanilin mit alkoholischem Kali (DÖBNER, *A.* 210, 268). $C_6H_4(CO)_2.N.C_6H_4.CO.C_6H_5 + 2H_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4(NH_2) + C_6H_4(CO_2H)_2$. Durch Reduktion von p-Nitrotriphenylcarbinol mit Zinn und Eisessig (BAEYER, LÖHR, *B.* 23, 1626). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. Geht, beim Schmelzen mit $ZnCl_2$, in Benzophenylnitril $C_{13}H_9N$ über. Giebt, beim Erwärmen mit (1 Mol.) PCl_5, eine zähe Flüssigkeit $C_6H_5.CCl{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{NH}}$ (?), aus der beim Versetzen mit Anilin und Schwefelsäure, unter heftiger Reaktion, Diaminotriphenylcarbinol $(NH_2.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).OH$ resultirt.

Salze und Derivate. DÖBNER. — $(C_{13}H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{13}H_{11}NO)_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln; ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem.

Dimethylaminobenzophenon, Benzoyldimethylanilin $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. a. α-Verbindung. *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle von Benzoësäure und Dimethylanilin mit P_2O_5 auf 180—200° (O. FISCHER, *A.* 206, 88). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 38—39°; Siedep.: 330—340°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., weniger leicht in Ligroïn. Bildet mit Säuren ziemlich unbeständige Salze.

b. p-Verbindung. *B.* Beim Erhitzen von Malachitgrün mit koncentrirter Salsäure auf 180° (DÖBNER, *A.* 217, 257). $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2C.(C_6H_5).OH = C_{15}H_{15}NO + C_6H_5.N(CH_3)_2$. — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem Alkohol und in Aether. Sehr schwache Base, wird aus der Lösung in koncentrirten Mineralsäuren durch Wasser gefällt. Verbindet sich mit CH_3J zu Trimethylaminobenzophenonjodid.

Jodmethylat (Trimethylaminobenzophenonjodid) $C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2.CH_3J$. *B.* Aus p-Aminobenzophenon, Holzgeist und Methyljodid bei 100° (DÖBNER, *A.* 210, 269). — Das Jodmethylat bildet grofse, atlasglänzende Tafeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 181° und zerfällt dabei in Methyljodid und p-Benzoyldimethylanilin. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrosodimethylaminobenzophenon $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_3(NO).N(CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von (7 g) Dimethylaminobenzophenon in verd. Salzsäure mit (2,15 g) $NaNO_2$ (E. BISCHOFF, *B.* 22, 339). — Oel. Schwache Base. Wird von Zinn und Salzsäure in Dimethylaminobenzophenon zurückverwandelt.

m-Nitro-p-Aminobenzophenon $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *B.* Aus p-Brom-m-Nitrobenzophenon und alkoholischem NH_3 bei 130° (SCHÖPFF, *B.* 24, 3772). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 135°.

p-Brom-m-Nitro-p-Aminobenzophenon $C_{13}H_9BrN_2O_3 = C_6H_4Br.CO.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *B.* Aus $C_6H_4Br.CO.C_6H_3Br(NO_2)$ und alkoholischem NH_3 bei 130° (SCHÖPFF, *B.* 24, 3773). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°.

Dinitrodimethylaminobenzophenon $C_{15}H_{13}(NO_2)_2NO$. *B.* Beim Erwärmen von α-Dimethylaminobenzophenon mit rauchender Salpetersäure (O. FISCHER, *A.* 206, 90). — Warzen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

m-Nitro-p-Aethylaminobenzophenon $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3(NO_2).NH.C_2H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 99—100° (SCHÖPFF, *B.* 24, 3772).

Diäthylaminobenzophenon, Benzoyldiäthylanilin $C_{17}H_{19}NO = C_6H_5.CO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Diäthylanilin, beim Erhitzen von Tetraäthyldiaminotriphenylcarbinol mit koncentrirter Salzsäure auf 180° (DÖBNER, *A.* 217, 265). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

m-Nitro-p-Anilinobenzophenon $C_{19}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3(NO_2).NH.C_6H_5$. Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 157° (SCHÖPFF, *B.* 24, 3772).

p-Brom-m-Nitro-p-Anilinobenzophenon $C_{19}H_{13}BrN_2O_3 = C_6H_4Br.CO.C_6H_3(NO_2).NH.C_6H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 180° (SCHÖPFF).

s-Di-m-Nitro-Di-p-Anilinobenzophenon $C_{25}H_{18}N_4O_5 = (C_6H_3(NO_2).NH.C_6H_5)_2CO$. *B.* Aus $(C_6H_3Br.NO_2)_2CO$ und alkoholischem NH_3 bei 130° (SCHÖPFF, *B.* 24, 3775). Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 219°.

Acetaminobenzophenon $C_{15}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *B.* Aus p-Aminobenzophenon und Acetylchlorid (Döbner, *A.* 210, 270). — Lange Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 153°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Benzoylphenylurethan $C_{16}H_{15}NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus p-Aminobenzophenon und Chlorameisensäureester (D.). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in heifsem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Aether und siedendem Eisessig.

Benzoylphenylthioharnstoff $C_{27}H_{20}N_2SO_2 = (C_6H_5.CO.C_6H_4.NH)_2.CS$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von p-Aminobenzophenon mit CS_2 und absolutem Alkohol, unter Zusatz von etwas Kali (D.). — Glänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzpunkt: 166°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, leichter in Chloroform.

Benzoylaminobenzophenon $C_{20}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *B.* Aus p-Aminobenzophenon und Benzoylchlorid (D.). Aus Benzanilid, Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ (Higgin, *Soc.* 41, 133). — Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig.

Phtalylbenzoanilid $C_{21}H_{13}NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.N.C_8H_4O_2$. *B.* Bei 10—12stündigem Erhitzen von 75 g Phtalanil $C_8H_4O_2.N.C_6H_5$ mit 50 g Benzoylchlorid, unter zeitweiligem Zusatz von (1 g) Chlorzink (Döbner, *A.* 210, 267). Das Produkt wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Grofse Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und in heifsem Alkohol, reichlich in heifsem Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Phtalsäure und Benzoanilin.

Benzoylphenylisonitril $C_{14}H_9NO = C_6H_5.CO.C_6H_4.NC$. *B.* Beim Kochen von 10 g p-Aminobenzophenon mit 8 g $CHCl_3$ und alkoholischem Kali (Döbner). Der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und das Isonitril durch Aether ausgeschüttelt. — Seideglänzende Nadeln (aus stark verdünntem Alkohol). Riecht (nur in der Wärme) widerlich. Schmelzp.: 118—119°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Ligroïn. Sehr beständig gegen Alkalien. Wird von Mineralsäuren in Ameisensäure und Benzoanilin gespalten.

Benzophenylnitril $C_{13}H_9N = C_6H_5.C\langle{}^{C_6H_4}_{N}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. p-Aminobenzophenon mit 4—5 Thln. Chlorzink (Döbner, *A.* 210, 276). Die wässerige Lösung der Schmelze wird mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung, durch Schütteln mit Salzsäure, von Aminobenzophenon befreit. — Glänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 118°. Destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig. Indifferent.

Diaminobenzophenon $C_{13}H_{12}N_2O = (C_6H_4.NH_2)_2.CO$. a. ($\gamma$-)2,2¹-Diaminobenzophenon. *B.* Bei der Reduktion von (γ-)2,2¹-Dinitrobenzophenon mit Sn + HCl (Städel, *A.* 218, 349). — Hellgelbe, glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol); glänzende, gelbe Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 134—135° (Städel, *A.* 283, 171). — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl$. Krystalle. Giebt an Wasser einen Theil der Säure ab. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Akridin. Liefert, beim Erhitzen mit konc. HCl (oder $ZnCl_2$), Akridon. Salpetrige Säure erzeugt 2,2¹-Dioxybenzophenon und Oxydiphenylenketon (Schmelzp.: 115°).

Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = C_{13}H_8O(NH.C_2H_3O)_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 168° (Städel). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

b. 2,3¹-Derivat. *B.* Bei der Reduktion von 2,3¹-Dinitrobenzophenon mit $SnCl_2$ + HCl (Städel, *A.* 283, 173). — Goldgelbe, glänzende Täfelchen und Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 80°. — Das Hydrochlorid bildet gelbbraune, in Alkohol sehr leicht lösliche Täfelchen.

Das **Diacetylderivat** schmilzt bei 167° (Städel).

c. 2,4¹-Derivat. *B.* Bei der Reduktion von 2,4¹-Dinitrobenzophenon mit $SnCl_2$ + HCl (Städel, *A.* 283, 171). — Glänzende, strohgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 128—129°. Leicht löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = CO(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 128—129° unter Zersetzung (Städel).

d. (β-)3,3¹-Diaminobenzophenon. *B.* Bei der Reduktion von (β-)3,3¹-Dinitrobenzophenon mit alkoholischem Schwefelammonium (Chancel, *A.* 72, 281) oder mit Zinn

und Salzsäure (STÄDEL, *A.* 194, 356; vgl. DOER, *B.* 5, 797; GATTERMANN, RÜDT, *B.* 27, 2296). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171° (STÄDEL, *A.* 283, 170); 173—174° (G., R.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam zu Diaminobenzhydrol $(C_6H_4.NH_2)_2.CH.OH$ reducirt. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl$. Tafeln. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl.PtCl_4$ (CHANCEL).

Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = [NH(C_2H_3O).C_6H_4]_2.CO$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 226,5° (STÄDEL).

e. 3,4[1]-Derivat $C_{13}H_{12}N_2O + H_2O$. *B.* Bei der Reduktion von 3,4[1]-Dinitrobenzophenon mit $SnCl_2 + HCl$ (GATTERMANN, RÜDT, *B.* 27, 2294; STÄDEL, *A.* 283, 174). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 98—100°, und nach dem Entwässern bei 125—126°. Leicht löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = CO(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 218° (GATTERMANN, RÜDT).

f. p-(α-)4,4[1]-Diaminobenzophenon. *B.* Aus 4,4[1]-Dinitrobenzophenon mit Zinn und Salzsäure (STÄDEL, *A.* 218, 344). Bei der Reduktion (in alkoholischer Lösung) mit Zinkstaub und HCl entsteht ein krystallisirter Körper $C_{13}H_{12}N_2O_2$ (?). Bei längerem Kochen von p-Rosanilin oder Rosanilin mit HCl (WICHELHAUS, *B.* 19, 110; 22, 988). $(NH_2.C_6H_4)_3.C.OH = C_{13}H_{12}N_2O + C_6H_5.NH_2$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 237°. Etwas löslich in heifsem Wasser, gar nicht in kaltem; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Leicht löslich in Alkohol. Geht, beim Behandeln mit salpetriger Säure, in Dioxybenzophenon $C_{13}H_8(OH)_2O$ (Schmelzp.: 210°) über. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl$. Grofse, dicke Tafeln. — $C_{13}H_{12}N_2O.2HCl + 2SnCl_2$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{13}H_{12}N_2O.H_2SO_4$. Feine Nädelchen (aus Alkohol).

Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = CO(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235° (STÄDEL, *A.* 283, 170).

Tetranitrodiaminobenzophenon $C_{13}H_8N_6O_9 = CO[C_6H_2(NO_2)_2.NH_2]_2$. *B.* Beim Behandeln von $CH_2[C_6H_2(NO_2)_2.NH.CH_3]_2$ oder $CO[C_6H_2(NO_2)_2.NH.CH_3]_2$ mit CrO_3 und Essigsäure (ROMBURGH, *R.* 7, 234). — Kanariengelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 250—260°.

3,5-Tetranitrodimethyl-4-Diaminobenzophenon $C_{15}H_{12}N_6O_9 = CO[C_6H_2(NO_2)_2.NH.CH_3]_2$. *B.* Beim Kochen von Hexanitrodimethylbenzophenon mit Phenol (ROMBURGH, *R.* 6, 370). Man fällt die Lösung mit Alkohol. — Goldglänzende, kleine Krystalle (aus heifsem Phenol). Schmilzt gegen 225° unter Zersetzung. Schwer löslich in Lösungsmitteln. Wird von CrO_3 (und Essigsäure) zu Tetranitrodiaminobenzophenon oxydirt.

3,5-Hexanitro-4-Dimethylaminobenzophenon $C_{15}H_{10}N_8O_{13} = CO[C_6H_2(NO_2)_2.N(NO_2).CH_3]_2$. *B.* Beim Kochen von (1 Thl.) Tetramethyldiaminobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ mit 10—12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ROMBURGH, *R.* 6, 367). Beim Kochen von Tetramethyldiaminothiobenzophenon mit koncentrirter Salpetersäure (BAITHER, *B.* 20, 1734, 3296). Beim Behandeln von $CH_2[C_6H_2(NO_2)_2.N(NO_2)CH_3]_2$ mit CrO_3 und Essigsäure (ROMBURGH, *R.* 7, 231). — Hellgelbe Krystalle. Zersetzt sich gegen 210°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; reichlich löslich in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53). Wird, durch Kochen mit wässeriger Potaschelösung, nicht verändert. Entwickelt, beim Kochen mit Kalilauge, Methylamin. Beim Kochen mit Phenol wird Tetranitrodimethyldiaminobenzophenon gebildet; ebenso beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 150—160° (B.).

Trimethyldiaminobenzophenon $C_{16}H_{18}N_2O = NH(CH_3).C_6H_4.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des Nitrosoderivats $C_{16}H_{17}N_3O_2$ (s. u.) mit konz. Salzsäure und Alkohol (HERZBERG, POLONOWSKY, *B.* 24, 3198). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 203—204°.

Nitrosoderivat $C_{16}H_{17}N_3O_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_4.N(NO).CH_3$. *B.* Aus Tetramethyldiaminobenzophenon und HNO_2 bei 0° (HERZBERG, POLONOWSKY, *B.* 24, 3198; vgl. BISCHOFF, *B.* 21, 2452; 22, 337). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 182 bis 183°. Mäfsig löslich in warmem Alkohol u. s. w.

Acetylderivat $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_{16}H_{17}N_2O.C_2H_3O$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 145° (HERZBERG, POLONOWSKY). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Tetramethyldiaminobenzophenon $C_{17}H_{20}N_2O = CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Man sättigt Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur mit der theoretischen Menge $COCl_2$, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (MICHLER, *B.* 9, 716, 1900). Beim Kochen von Hexamethyltriaminotriphenylcarbinol mit HCl (WICHELHAUS, *B.* 19, 109). $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_3.C.OH = C_{17}H_{20}N_2O + C_6H_5.N(CH_3)_2$. — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 172—172,5° (FEHRMANN, *B.* 20, 2845); 174° (kor.) (GRAEBE, *B.* 20, 3262). Siedet nicht unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Lösungs- und Neutralisationswärme: FOURNIER, *Bl.* [3] 7, 657. Geht, durch Erhitzen mit NH_4Cl

und $ZnCl_2$, auf 150° in salzsaures Auramin $C_{17}H_{21}N_3.HCl$ über. Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin entsteht Phenylauramin. Liefert mit salpetriger Säure Nitrosotrimethyldiaminobenzophenon. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Tetramethyldiaminodiphenylmethan. Mit rauchender Salpetersäure entsteht $CO[C_6H_2(NO_2)_2.N(NO_2).CH_3]_2$. — $C_{17}H_{20}N_2O.2HCl$. Wird, durch Einleiten von HCl in eine Benzollösung von $C_{17}H_{20}N_2O$, als käsiger Niederschlag erhalten, der an Wasser alle Salzsäure abgiebt (F.). — $C_{17}H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Hellgelber, flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag (F.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{17}H_{20}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Purpurrothe, kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157° (F.).

Additionsprodukte: Romburgh, *R.* 6, 366. — $2m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2 + C_{17}H_{20}N_2O$. Dünne, rothe Tafeln. — $s\text{-}C_6H_3(NO_2)_3 + C_{17}H_{20}N_2O$. Dünne, dunkelviolette Tafeln. Schmelzp.: 123°. — $2s\text{-}C_6H_3(NO_2)_3 + C_{17}H_{20}N_2O$. Violettrothe, lange Nadeln. Schmelzp.: 100°.

Jodmethylat $C_{17}H_{20}N_2O.2CH_3J$. *B.* Aus Tetramethyldiaminobenzophenon, CH_3J und Holzgeist bei 110° (Nathansohn, Müller, *B.* 22, 1878). — Blättchen. Schmelzp.: 105°. Zerfällt bei 150° in seine Komponenten. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Dimethyldibenzoyldiaminobenzophenon $C_{29}H_{24}N_2O_3 = CO[C_6H_4.N(CH_3).C_7H_5O]_2$. *B.* Aus Tetramethyldiaminobenzophenon und Benzoylchlorid bei 190° (Nathansohn, Müller, *B.* 22, 1877). — Blättchen. Schmelzp.: 102°. Fast unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol und in heifsem Benzol.

Isotetramethyldiaminobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Behandeln von Dimethylanilin mit Trichlormethylsulfochlorid $CCl_3.SO_2Cl$ und Zerlegen des Produktes $(CCl_2.[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$?) mit Wasser (Michler, Moro, *B.* 12, 1168). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{17}H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Krystalle.

Teträthyldiaminobenzophenon $C_{21}H_{28}N_2O = CO[C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Einleiten der theoretischen Menge $COCl_2$ in kalt gehaltenes Diäthylanilin (Michler, Gradmann, *B.* 9, 1914). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95—96°. — $C_{21}H_{28}N_2O.2HCl.PtCl_4$.

Tetrabromtetramethyldiaminobenzophenon $C_{17}H_{16}Br_4N_2O = CO[C_6H_2Br_2.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Tetramethyldiaminobenzophenon mit Brom (Nathansohn, Müller, *B.* 22, 1883). — Gelbliche, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in heifsem Alkohol.

Nitrotetramethyldiaminobenzophenon $C_{17}H_{19}N_3O_3 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Salpeter in eine Lösung von Tetramethyldiaminobenzophenon in Vitriolöl (Nathansohn, Müller, *B.* 22, 1883). Man digerirt gelinde einige Stunden lang und fällt dann mit NH_3. — Feine, hellgelbe, glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

Tetramethyltriaminobenzophenon $C_{17}H_{21}N_3O = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(NH_2).N(CH_3)_2$. *B.* Aus Nitrotetramethyldiaminobenzophenon mit salzsaurem Zinnchlorür (Nathanson, Müller, *B.* 22, 1884). — Gelbes Pulver. Schmelzp: 82°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. — $(C_{17}H_{21}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellrother, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Aether, reichlich löslich in warmem Benzol. — Pikrat $C_{17}H_{21}N_3O.C_6H_3N_3O_7$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Aether und Benzol, reichlich löslich in heifsem Alkohol.

p-Benzophenylhydrazin $C_{13}H_{12}N_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.NH_2$. *B.* Aus dem Diazoderivat des p-Aminobenzophenons mit salzsaurem Zinnchlorür (Ruhemann, Blackman, *Soc.* 55, 613). Man zerlegt das gebildete Hydrochlorid durch Natriumacetat. — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 127° unter geringer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Salzsäure.

Acetylderivat $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.NH.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 154—155° (Ruhemann, Blackmann, *Soc.* 55, 614). Leicht löslich in Alkohol.

Benzophenylsemicarbazid $C_{14}H_{13}N_3O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.NH.CO.NH_2$. Schmilzt bei 215,5° unter Zersetzung (R., Bl.).

Benzophenylphenylthiosemicarbazid $C_{20}H_{17}N_3OS = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenylhydrazin und Phenylsenföl (Ruhemann, Blackman, *Soc.* 55, 615). — Tafeln. Schmilzt bei 203° unter Zersetzung.

Benzophenylbenzaldehydhydrazin $C_{20}H_{16}N_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.N:CH.C_6H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 188° (R., Bl.). Schwer löslich in heifsem Alkohol.

Benzophenylacetonhydrazin $C_{16}H_{16}N_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.N:C(CH_3)_2$. Tafeln. Schmelzp.: 125° (R., Bl.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

Acetophenonbenzophenylhydrazin $C_{21}H_{18}N_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.N:C(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem Benzophenylhydrazin, Acetophenon und Natriumacetat (Ruhemann, Blackman, *Soc.* 55, 615). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 140—141°.

Benzophenylhydrazinbrenztraubensäure $C_{16}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH.N:C(CH_3).CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von Brenztraubensäure in eine warme, wässerige Lösung von salzsaurem Benzophenylhydrazin (Ruhemann, Blackman, *Soc.* 55, 616). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{18}H_{18}N_2O_3 = C_{16}H_{13}N_2O_3.C_2H_5$. Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 145° unter Zersetzung (R., Bl.). Liefert, beim Erhitzen mit $ZnCl_2$, Benzoindolcarbonsäure $C_{16}H_{11}NO_2$ (s. u.).

Benzoindolcarbonsäure $C_{16}H_{11}NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3\langle{}^{CH}_{NH}\rangle C.CO_2H$. *B.* Bei 2 bis 3 Minuten langem Erhitzen auf 220° von 1 Thl. Benzophenylhydrazinbrenztraubensäureester mit 1 Thl. $ZnCl_2$ (Ruhemann, Blackman, *Soc.* 55, 617). $C_{18}H_{18}N_2O_3 = C_{16}H_{11}NO_3 + NH_3 + C_2H_4$. Man wäscht das Produkt mit sehr verd. HCl, löst es dann in Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit Soda und fällt die Sodalösung durch HCl. — Nadeln. Schmilzt bei 284—285° unter Zersetzung. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Zerfällt bei 280—290° in CO_2 und Benzoindol (Nadeln, Schmelzp.: 144 bis 145°).

Verbindungen von Benzophenon mit Basen. **Iminobenzophenon** $C_{13}H_{11}N = (C_6H_5)_2C:NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von (1 Mol.) Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$ mit (3 Mol.) Urethan auf 130° (Hantzsch, Kraft, *B.* 24, 3516). — Oel. Wird durch Wasser in NH_3 und Benzophenon zerlegt. — $C_{13}H_{11}N.HCl$. Pulver. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

Diphenylmethylenhydrazin $C_{13}H_{12}N_2 = (C_6H_5)_2.C:N.NH_2$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 150°, im Rohr, von 5 g Benzophenon mit 1 g absol. Alkohol und 1,8 g Hydrazinhydrat (Curtius, Rauterberg, *J. pr.* [2] 44, 194). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°; Siedep.: 225—230° bei 55 mm. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Leicht löslich in verd. H_2SO_4 und daraus durch Alkalien fällbar. Zerfällt, bei längerem Kochen für sich, in Bisdiphenylazimethylen. Wird durch Kochen mit Mineralsäuren in Benzophenon und N_2H_4 gespalten. Wird von HgO zu Diphenylmethylentetrazon $C_{26}H_{20}N_4$ oxydirt. Verbindet sich mit Aldehyden und Ketonen; Chloral erzeugt aber Diphenylketazin. — $C_{13}H_{12}N_2.HCl$. Nädelchen, erhalten durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von $C_{13}H_{12}N_2$. Schmelzp.: 183°. Wird durch Erwärmen mit Wasser sofort zerzersetzt.

Acetylderivat $C_{15}H_{14}N_2O = C_{13}H_{10}:N.NH.C_2H_3O$. Prismen (aus Aether). Schmelzpunkt: 107° (Curtius, Rauterberg, *J. pr.* [2] 44, 197). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzoylderivat $C_{20}H_{16}N_2O = C_{13}H_{10}N.NH.C_7H_5O$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 116,5° (Curtius, Rauterberg). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diphenylmethylenbenzalazin $C_{20}H_{16}N_2 = C_{13}H_{10}N.N.CH.C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen von 2 g Diphenylmethylenhydrazin mit 1,1 g Benzaldehyd und einigen Tropfen Natronlauge (Curtius, Rauterberg, *J. pr.* [2] 44, 204). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diphenylmethylencinnamalazin $C_{22}H_{18}N_2 = C_{13}H_{10}N.N:CH.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus $C_{13}H_{12}N_2$ und Zimmtaldehyd (Curtius, Rauterberg, *J. pr.* [2] 44, 204). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Diphenyldimethylazimethylen $C_{16}H_{16}N_2 = C_{13}H_{10}N.N:C(CH_3)_2$. B. Aus $C_{13}H_{12}N_2$ und Aceton bei 100° (C., R., *J. pr.* [2] 44, 205). — Gelblichgrüne Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 60,5°. Leicht löslich in Aether und Benzol.

Diphenylmethylphenylazimethylen $C_{21}H_{18}N_2 = C_{13}H_{10}N.N:C(CH_3).C_6H_5$. *B.* Aus $C_{13}H_{12}N_2$ und Acetophenon bei 160° (C., R., *J. pr.* [2] 44, 207). — Goldgelbe, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Diphenylmethylcinnamalazimethylen $C_{23}H_{20}N_2 = C_{13}H_{10}N.N:C(CH_3).CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus $C_{13}H_{12}N_2$ und Benzylidenaceton (C., R., *J. pr.* [2] 44, 206). — Gelbe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bisdiphenylazimethylen (**Diphenylketazin**) $C_{26}H_{20}N_2 = C_{13}H_{10}N_2:C(C_6H_5)_2$. *B.* Aus $C_{13}H_{12}N_2$ und Benzophenon bei 150° (C., R., *J. pr.* [2] 44, 207). Beim Versetzen von 3 g Diphenylmethylenhydrazin in 10 g Alkohol und 2 g Jod (C., R.). Beim Kochen von Diphenylenmethylentetrazon mit Benzol, oder beim Behandeln mit Brom oder HCl (C., R.). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Aether und Benzol. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verd. H_2SO_4, in N_2H_4 und Benzophenon.

Diphenylmethylentetrazon $C_{26}H_{20}N_4 = (C_6H_5)_2.C:N.N:N.N:C(C_6H_5)_2$. *B.* Bei 24stündigem Stehen einer Benzollösung von Diphenylmethylenhydrazin mit HgO (Curtius, Rauterberg, *J. pr.* [2] 44, 200). Die filtrirte Lösung wird im Luftstrome, in der Kälte, verdunstet. — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, schon beim Stehen, in Diphenylketazin und Stickstoff. Ebenso wirken Brom und HCl. Beim Einleiten von HBr-Gas in die Benzollösung entsteht aber $(C_6H_5)_2.CHBr$, neben etwas Diphenylketazin.

Diphenylmethylenanilin $C_{19}H_{15}N = (C_6H_5)_2.C.N(C_6H_5)$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$ in (4 Mol.) Anilin (Pauly, *A.* 187, 199). — Gelbe, rhombische Tafeln (aus Aether); Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 109° (P.); 112—113° (Rohde, *B.* 25, 2056). Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in warmem Alkohol oder Aether und in Benzol, Anilin, CS_2. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 200°, wird aber beim Erwärmen mit Säuren sofort gespalten in Anilin und Benzophenon.

Benzophenonchlorid und Methylanilin setzen sich um in Diphenylmethylenanilin und Dimethylanilin. $(C_6H_5)_2.CCl_2 + 3C_6H_5.NH(CH_3) = (C_6H_5)_2.C:N.C_6H_5 + C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl + C_6H_5.NH(CH_3).HCl$. Ebenso wirkt Aethylanilin (Pauly).

Dimethylanilin wirkt erst beim Erwärmen auf Benzophenonchlorid ein. Das Produkt versetzt man mit Wasser und Aether. In die ätherische Schicht geht dann die Base $C_{21}H_{21}N$ (s. Bd. II, S. 641) über, während in der wässerigen Schicht die Base $C_{17}H_{24}N_2$ als salzsaures Salz zurückbleibt (Pauly, *A.* 187, 209).

Base $C_{17}H_{24}N_2$. Blättchen (aus Alkohol). — Das salzsaure Salz bildet kleine, leicht lösliche Säulen. — $(C_{17}H_{24}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes, schwer lösliches Pulver.

Diphenylmethylen-p-Toluidin $C_{20}H_{17}N = (C_6H_5)_2.C:N(C_6H_4.CH_3)$. *B.* Aus (1 Mol.) Benzophenonchlorid und (3 Mol.) p-Toluidin (Pauly, *A.* 187, 214). — Dickflüssiges Oel. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Wird von Säuren leicht in p-Toluidin und Benzophenon gespalten.

α-Naphtylamin und Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$ wirken leicht ein unter Bildung von **Diphenylmethylennaphtylamin** $C_{23}H_{17}N = (C_6H_5)_2.C:N(C_{10}H_7)$. Dieses krystallisirt (aus Aether) in goldglänzenden Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird durch Säuren in α-Naphtylamin und Benzophenon gespalten (Pauly, *A.* 187, 215).

Benzophenon-p-Aminobenzoësäure $C_{20}H_{15}NO_2 = (C_6H_5)_2.C:N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus (1 Mol.) Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ und (3 Mol.) p-Aminobenzoësäure, gelöst in $CHCl_3$ (Hantzsch, Kraft, *B.* 24, 3522). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 240°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in Aether und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

Hydroxylaminderivate des Benzophenons. **Benzophenonoxim, Diphenylketoxim** $C_{13}H_{11}NO = C_6H_5.C(N.HO).C_6H_5$. *B.* Aus Hydroxylamin, Benzophenon und Alkohol (Janny, *B.* 15, 2782; Spiegler, *M.* 5, 203). Bei mehrtägigem Stehen des isomeren Bis-Nitrosylbenzhydryls (s. Bd. II, S. 636) mit alkoholischem Kali (Platner, *A.* 278, 369). — *D.* Man erwärmt 30 g Benzophenon mit 150 g Alkohol (von 90%), 30 g $NH_3O.HCl$ und etwas Salzsäure 1 Tag lang auf dem Wasserbade (Beckmann, *B.* 19, 989). Man destillirt den Alkohol ab und krystallisirt das hinterbleibende, krystallinisch erstarrende Oel aus alkoholhaltigem, heifsem Wasser. — Feine, seideglänzende Nädelchen. Schmelzpunkt: 139,5—140°. Sehr leicht löslich in Aether und Aceton; weniger leicht in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn; sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar; löslich in konc. HCl und daraus durch Wasser fällbar. Zersetzt sich, beim Aufbewahren an der Luft, in Benzophenon und HNO_3 (Hollemann, *B.* 13, 429). Durch alkalische Chamäleonlösung wird diese Oxydation sofort bewirkt. Giebt, bei längerem Kochen mit Salzsäure, Hydroxylamin ab. Wird, in ätherischer Lösung, von NO_2 zu Diphenyldinitromethan oxydirt. P_2S_5 erzeugt Thiobenzanilid (Dodge, *A.* 264, 184). Wird von Natriumamalgam, in essigsaurer Lösung, zu Benzhydrylamin $(C_6H_5)_2.CH.NH_2$ reducirt. Mit PCl_5 entsteht Benzanilidchlorid $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$, das, durch H_2O, in HCl und Benzanilid zerfällt. Bei mehrtägigem Stehen mit salzsäurehaltigem Eisessig, schneller durch Erhitzen damit, im Rohr, auf 100° oder durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100°

wird Diphenylketoxim in Benzanilid umgewandelt (BECKMANN, *B.* 20, 2581). Auch beim Erhitzen mit (10 Thln.) Eisessig auf 180° oder mit Essigsäureanhydrid (und etwas $NH_3O.HCl$) entsteht Benzanilid, neben Acetanilid und Benzoësäure (B.).

Derivate: SPIEGLER, *M.* 5, 204. — $Na.C_{13}H_{10}NO$. Wird durch Fällen einer ätherischen Lösung von Diphenylketoxim mit Natriumäthylat als Krystallpulver erhalten. — $C_{13}H_{11}NO.HCl$. Weifses Pulver. Sehr unbeständig.

Methyläther $C_{14}H_{13}NO = C_{13}H_{10}NO.CH_3$. *B.* Aus Diphenylketoxim, (1 Mol.) Natriumäthylat und Methyljodid (SP.). — Blassgelbe Krystalle. Schmelzp.: 92°.

Aethyläther $C_{15}H_{15}NO = C_{13}H_{10}NO.C_2H_5$. Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 276—279° (SP.).

Benzyläther $C_{20}H_{17}NO = C_{13}H_{10}NO.CH_2.C_6H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 55—56° (SPIEGLER, *M.* 5, 205).

Acetat $C_{15}H_{13}NO_2 = C_2H_3O.C_{13}H_{10}NO$. Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 55° (SPIEGLER, *M.* 5, 205). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Carbanilidobenzophenonoxim $C_{20}H_{16}N_2O_2 = (C_6H_5)_2C:N.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Benzophenonoxim und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3108). — Mikroskopische Nädelchen. Schmelzp.: 176°.

m-Chlorbenzophenonoxim $C_{13}H_{10}ClNO = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4Cl$. *B.* und Verhalten analog den isomeren p-Chlorderivaten (HANTZSCH, *B.* 24, 57).

α-Oxim $\begin{matrix} C_6H_5.C.C_6H_4Cl \\ OH.\ddot{N} \end{matrix}$. Krystallpulver. Schmelzp.: 132—133°. Stabile Form.

β-Oxim $\begin{matrix} C_6H_5.C.C_6H_4Cl \\ \ddot{N}.OH \end{matrix}$. Krystallpulver. Schmelzp.: 105—106°. Etwas leichter löslich als das α-Oxim. Labile Form.

p-Chlorbenzophenonoxim $C_{13}H_{10}ClNO = C_6H_5.C(:N.OH).C_6H_4Cl$. *B.* Beim Versetzen einer stark gekühlten Lösung von (10 g) p-Chlorbenzophenon in (100 ccm) Alkohol mit einer Lösung von (25,5 g) KOH in (21 g) Wasser und darauf mit (10,5 g) salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in (21 g) Wasser entstehen zwei isomere Chlorbenzophenonoxime (DEMUTH, DITTRICH, *B.* 23, 3610, vgl. WEGERHOFF, *A.* 252, 7). Man giefst die Lösung nach 15 Stunden, unter Kühlung, in verd. Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol fractionnirt um. Zuerst scheidet sich das α-Derivat ab. Man kann die beiden Isomeren auch durch Darstellung der Acetylderivate trennen.

a. α-Derivat $\begin{matrix} C_6H_5.C.C_6H_4Cl \\ OH.\ddot{N} \end{matrix}$. *B.* Entsteht auch bei 3stündigem Erhitzen des β-Derivats auf dem Wasserbade (D., D.). — Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. PCl_5 erzeugt das **Chlorid** $C_6H_4Cl.CCl:N.C_6H_5$, das krystallisirt, bei 105—106° schmilzt und von Wasser in HCl und p-Chlorbenzanilid zerlegt wird. Vitriolöl bewirkt bei 100° Umlagerung in p-Chlorbenzanilid. Mit HCl-Gas gesättigter und mit 20 % Essigsäureanhydrid versetzter Eisessig bewirkt dieselbe Umlagerung. — $C_{13}H_{10}ClNO.HCl$. Kleine Prismen (aus ätherischer Salzsäure). Schmilzt, unter Schäumen, bei 110—112° (W.).

Benzyläther $C_{20}H_{16}ClNO = C_{13}H_9ClNO.CH_2.C_6H_5$. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 74—75° (DEMUTH, DITTRICH).

Acetylderivat $C_{15}H_{12}ClNO_2 = C_{13}H_9ClNO.C_2H_3O$. Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 147—148° (DEMUTH, DITTRICH). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

b. β-Derivat $\begin{matrix} C_6H_5.C.C_6H_4Cl \\ \ddot{N}.OH \end{matrix}$. Lange, vierseitige Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 95° (DEMUTH, DITTRICH). Leichter löslich in Alkohol als das α-Derivat. Geht, bei 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, in das α-Derivat über. PCl_5 erzeugt das Anilid der p-Chlorbenzoësäure und Benzoyl-p-Chloranilid (HANTZSCH, *B.* 24, 56).

Benzyläther $C_{20}H_{16}ClNO = C_{13}H_9ClNO.CH_2.C_6H_5$. Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—99° (DEMUTH, DITTRICH).

Acetylderivat $C_{15}H_{12}ClNO_2 = C_{13}H_9ClNO.C_2H_3O$. Lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106° (DEMUTH, DITTRICH). Leicht löslich in Alkohol.

s-p-Dichlorbenzophenonoxim $C_{13}H_9Cl_2NO = OH.N:C(C_6H_4Cl)_2$. Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135° (DITTRICH, *B.* 264, 177).

o-Brombenzophenonoxim $C_{13}H_{10}BrNO = C_6H_5.C(:N.OH).C_6H_4Br$. Schmelzp.: 132 bis 133°; krystallisirt aus Alkohol, mit x Mol. C_2H_6O, in grofsen Prismen, die bei 76 bis

132° schmelzen (CATHCART, V. MEYER, *B.* 25, 3293). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Phenylindoxazen $C_{13}H_9NO$.

m-Brombenzophenonoxim $C_{13}H_{10}BrNO = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4Br$. m-Brombenzophenon liefert mit NH_3O zwei isomere Oxime, die man durch Alkohol trennt (KOTTENHAHN, *A.* 264, 171).

a. α-Derivat. Prismen. Schmelzp.: 168°. Wird aus der Lösung, in alkoholischem Natron, durch Wasser gefällt (das β-Derivat nicht). PCl_5 erzeugt bei 0° m-Brombenzoësäure und Anilin.

Benzyläther $C_{20}H_{16}BrNO = C_{13}H_9BrNO.CH_2.C_6H_5$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 73° (K.)

Acetat $C_{15}H_{12}BrNO_2 = C_{13}H_9BrNO.C_2H_3O$. Drusen. Schmelzp: 89,5° (K.).

b. β-Derivat. Weingelbe Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 135° (K.). Geht, durch 2tägiges Erhitzen auf 150°, fast völlig in das α-Derivat über. Wird von PCl_5 bei 0° zerlegt in Benzoësäure, m-Bromanilin, m-Brombenzoësäure und Anilin.

Benzylester $C_{20}H_{16}BrNO$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 77° (K.).

Acetat $C_{15}H_{12}BrNO_2$. Schmelzp.: 78—79° (K.).

p-Brombenzophenonoxim $C_{13}H_{10}BrNO = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4Br$. a. α-Derivat. *B.* Aus 1 Mol. p-Brombenzophenon, 3 Mol. $NH_3O.HCl$ und 9 Mol. NaOH, in wässerigem Alkohol (SCHÄFER, *A.* 264, 154). — Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 165—166°.

Benzyläther $C_{20}H_{16}BrNO = C_{13}H_9BrNO.C_7H_7$. Schmelzp.: 89—90° (SCHÄFER).

Acetat $C_{15}H_{12}BrNO_2 = C_{13}H_9BrNO.C_2H_3O$. Schmelzp.: 160,5° (SCH.).

b. β-Derivat. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Mol. p-Brombenzophenon (gelöst in Alkohol von 90 %) mit 3 Mol. $NH_3O.HCl$ und 9 Mol. NaOH, in konc. wässeriger Lösung (SCHÄFER, *A.* 264, 156). Man verdünnt mit H_2O, neutralisirt genau mit HCl und lässt an der Luft stehen. — Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Bedeutend leichter löslich als das α-Derivat. Geht, durch Erwärmen für sich oder mit Alkohol, allmählich in das α-Derivat über. — Der **Benzyläther** schmilzt bei 99—100°; das **Acetat** bei 121°.

Dibrombenzophenonoxim $C_{13}H_9Br_2NO = C(:N.OH)(C_6H_4Br)_2$. a. m-Derivat. Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung, bei 181—182° (DEMUTH, DITTRICH, *B.* 23, 3615). Schwer löslich in Alkohol. Wird, in ätherischer Lösung, von Salzsäuregas nicht verändert.

b. p-Derivat. Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 149—150° (HOFFMANN, *A.* 264, 164). Leicht löslich in Alkohol.

Jodbenzophenonoxim $C_{13}H_{10}JNO = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4J$. a. o-Jodderivat. Schmelzp.: 152° (WACHTER, *B.* 26, 1745).

b. p-Jodderivate. *B.* p-Jodbenzophenon liefert mit NH_3O, in der Kälte, zwei Oxime, die sich durch Alkohol trennen lassen (HOFFMANN, *A.* 264, 168).

α-Derivat. Blättchen. Schmelzp.: 178°.

β-Derivat. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 132—134°. In Alkohol leichter löslich als das α-Derivat. Geht bei 145° allmählich in das α-Derivat über.

s-p-Dijodbenzophenonoxim $C_{13}H_9J_2NO = OH.N:C(C_6H_4J)_2$. Feine Nadeln. Schmelzpunkt.: 171—173° (HOFFMANN, *A.* 264, 166).

o-Nitrobenzophenonoxim $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).C(:N.OH).C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol (V. MEYER, *B.* 26, 1250). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Phenylindoxazen $C_{13}H_9NO$.

3,3¹-Dinitrobenzophenonoxim $C_{13}H_9N_3O_5 = [C_6H_4(NO_2)]_2.C:N.OH$. *B.* Bei eintägigem Kochen von (1 Mol.) 3,3¹-Dinitrobenzophenon mit 3 Mol. $NH_3O.HCl$, 3 Mol. NaOH und Alkohol (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 510). — Kleine, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—207°.

o-Aminobenzophenonoxim $C_{13}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.C(:N.OH).C_6H_5$. a. α-n-Derivat. *B.* Aus o-Aminobenzophenon, gelöst in verd. Alkohol, mit $NH_3O.HCl$ und Natronlauge, auf dem Wasserbade (AUWERS, MEYENBURG, *B.* 24, 2382). Bei mehrstündigem Erhitzen des α-Derivates mit absol. Alkohol auf 160° (AUWERS, *B.* 29, 1265). — Feine Nädelchen oder vierseitige Blättchen. Schmelzp.: 156°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, leicht in Alkohol u. s. w. Liefert, mit Essigsäureanhydrid + Eisessig + HCl, Iz-1,3-Acetylphenylisindazol. Beim Erhitzen mit HNO_2 entsteht Phenylindoxazen $C_{13}H_9NO$.

Acetylderivat $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4.NH.C_2H_3O$. *B.* Beim Ansäuern (mit verd. HCl) der, mit wenig Natronlauge versetzten, heifsen Lösung von Iz-1,3-Acetylphenylisindazol in Alkohol (AUWERS, *B.* 29, 1264). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus

Alkohol). Schmilzt gegen 180°. Löslich in verdünnten Alkalien. Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht β-o-Aminobenzophenonoxim. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3$ (s. u.).

Diacetylderivat $C_{17}H_{16}N_2O_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C(:N.OC_2H_3O).C_6H_5$. Schmelzp.: 218° (Auwers, Meyenburg, *B.* 24, 2383).

b. β-h-Derivat. *B.* Beim Erwärmen von Jz-1-Acetyl-3-Phenylisindazol mit verd. Natronlauge (Auwers, Meyenburg, *B.* 24, 2384). Bei längerem Kochen des α-Derivates mit Natronlauge (Auwers, *B.* 29, 1264). — Schmelzp.: 125—126°. Liefert dasselbe Diacetylderivat wie das α-Oxim. Liefert mit HNO_2 kein Phenylindoxazen. Leichter löslich als das α-Oxim. Geht, beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 165°, in das α-Oxim über.

p-Aminobenzophenonoxim $C_{13}H_{12}N_2O$. a. α-, Antiderivat $\begin{matrix}NH_2.C_6H_4.C.C_6H_5\\ N.OH\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben dem Synderivat, bei 2stündigem Kochen von p-Aminobenzophenon, gelöst in Alkohol, mit $NH_3O.HCl$ und Natronlauge (Smith, *B.* 24, 4038). — Lange, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Aether und Eisessig.

b. β-, Synderivat $\begin{matrix}C_6H_5.C.C_6H_4.NH_2\\ N.OH\end{matrix}$. *B.* Siehe das Antiderivat (Smith). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 126°. In Alkohol viel löslicher als das Antiderivat.

β-Diaminobenzophenonoxim $C_{13}H_{13}N_3O = (C_6H_4.NH_2)_2.C:N.OH$. *B.* Bei eintägigem Kochen von β-Diaminobenzophenon mit 1½ Mol. $NH_3O.HCl$, Alkohol und 1 Tropfen HCl (Münchmeyer). — Krystalle. Schmelzp.: 177—178°.

Tetramethylderivat $C_{17}H_{21}N_3O = OH.N:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei eintägigem Kochen von Tetramethyldiaminobenzophenon mit (1½ Mol.) salzsauren Hydroxylamins, etwas Alkohol und 1 Tropfen HCl (Münchmeyer, *B.* 19, 1852). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 233°.

Bis-Nitrosylbenzhydrol $(C_{13}H_{11}NO)_2$ (isomer mit Benzophenonoxim (s. Bd. II, S. 636).

Thiobenzophenon $C_{13}H_{10}S = (C_6H_5)_2CS$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 8—10 Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 5 Thln. $CSCl_2$ und 25 Thln. Benzol (Bergreen, *B.* 21, 341). Bei mehrstündigem Erhitzen auf 130° von 1 Thl. Benzophenon mit 2 bis 3 Thln. P_2S_5 (und Benzol) (Gattermann, *B.* 28, 2877). — Rothbraunes Oel. Nicht destillirbar. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Diphenylketoxim $(C_6H_5)_2.C.N.OH$ und mit Phenylhydrazin zu der Verbindung $(C_6H_5)_2.C:N_2H.C_6H_5$.

Polymeres Thiobenzophenon. *B.* Aus Benzophenonchlorid und K_2S oder KHS. Im letzteren Falle entsteht daneben das Mercaptan $C_{26}H_{20}(SH)_2$ (Engler, *B.* 11, 923). — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 146,5°. Wird von einer Lösung von CrO_3 in Eisessig in Benzophenon übergeführt. Bleibt, beim Kochen mit Alkohol und Kupferpulver, unverändert. Verbindet sich weder mit NH_3O, noch mit Phenylhydrazin (Bergreen, *B.* 21, 343). Bei längerer Einwirkung von H_2S, in alkoholischer Lösung, oder beim Versetzen einer Lösung von Thiobenzophenon mit KHS und dann mit Salzsäure scheint das Merkaptan $C_{26}H_{20}(SH)_2$ zu entstehen.

Tetramethyldiaminothiobenzophenon $C_{17}H_{20}N_2S = CS[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine 60° warme, alkoholische Lösung von salzsaurem Auramin (Fehrmann, *B.* 20, 2857; Graebe, *B.* 20, 3266). $NH:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2.HCl + H_2S = NH_4Cl + C_{17}H_{20}N_2S$. Aehnlich wirkt CS_2 (F.). $NH:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + CS_2 = CNSH + C_{17}H_{20}N_2S$. Aus Dimethylanilin und $CSCl_2$. Bei ¾stündigem Erhitzen auf 230° von (50 g) Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit (50 g) Schwefel (Wallach, *A.* 259, 303). — Rubinrothe, blauglänzende Blätter oder kantharidengrünes Krystallpulver. Schmelzp.: 202° (Baither, *B.* 20, 1732, 3290). 100 Thle Alkohol lösen bei 18° 0,072 Thle.; 100 Thle. Aether lösen 0,27 Thle.; 100 Thle. $CHCl_3$ lösen bei 18° 4,58 Thle.; 100 Thle. der Lösung in CS_2 enthalten bei 17° 1,15 Thle. (B.). Reichlich löslich in Benzol und Eisessig. Die Lösung in CS_2 ist dunkelroth und im auffallenden Lichte grasgrün. Die dunkle Lösung in konc. HCl wird durch sehr viel Wasser tiefgrün. Lösungs- und Neutralisationswärme: Fournier, *Bl.* [3] 7, 657. Zerfällt, beim Erwärmen mit verd. HCl, in H_2S und Tetramethyldiaminobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Beim Kochen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht $CO[C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3).NO_2]_2$. Beim Erhitzen mit $NH_3O.HCl$ und Kalilauge entsteht das Hydroxylaminderivat des Tetramethyldiaminobenzophenons. Beim Glühen mit Zinkstaub werden ZnS, Dimethylanilin und Tetramethyldiaminodiphenylmethan CH_2

$[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ gebildet. Beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 210° entsteht die Base $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C:C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Beim Versetzen der Lösung in CS_2 mit $CSCl_2$ scheidet sich ein sehr unbeständiger Farbstoff $C_{17}H_{20}N_2S + CSCl_2$ (?) in goldgrünen Krusten ab, der sich in Wasser mit tiefblauer Farbe löst. Versetzt man die Lösung des Ketons $C_{17}H_{20}N_2S$ in $CHCl_3$ mit $CSCl_2$ und lässt an der Luft verdunsten, so scheiden sich farblose Krystalle $CCl_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + CHCl_3$ aus, die durch Wasser in $CHCl_3$, HCl und $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ zerlegt werden (Baither; Kern, *B.* 20, 2857). Bei mehrtägigem Erhitzen mit Benzylchlorid auf 100° entsteht der Körper $CCl_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (B., *B.* 20, 3291). Derselbe bildet ein graugrünes Pulver, das sich beim Schmelzen zersetzt. Es löst sich nur spurenweise in Benzol und $CHCl_3$. Von Wasser wird es in HCl und Tetramethyldiaminothiobenzophenon zerlegt. Acetylchlorid und Benzoylchlorid liefern mit Tetramethyldiaminothiobenzophenon unbeständige Additionsprodukte (B., *B.* 20, 3294). Bei 2tägigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein grünschwarzes Pulver $C_{38}H_{46}N_4SO_4$ (B., *B.* 20, 3294). Beim Erhitzen von Tetramethyldiaminothiobenzophenon mit Anilin auf 150° entsteht nur $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin auf 150° wird aber Phenylauramin gebildet. Phenylhydrazin regenerirt schon bei 100° die Verbindung $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$.

Jodmethylat $C_{17}H_{20}N_2S + CH_3J$. Kantharidengrüne Blättchen (Baither). Zersetzt sich bei 108°. Löst sich in Wasser mit tief blaugrüner Farbe. Wenig löslich in Aether.

Benzophenon-o-Sulfonsäure $C_{13}H_{10}SO_4 = C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_2.OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein kaltes Gemisch aus o-Sulfobenzoësäurechlorid und Benzol (Remsen, Saunders, *Am.* 17, 356). Man zerlegt das Chlorid durch Kalilauge. — Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali, in Benzoësäure und Benzolsulfonsäure. — K.Ā + H_2O. Sehr leicht löslich in Wasser. Das entwässerte Salz schmilzt bei 181,5—182,0°.

Aethylester $C_{15}H_{14}SO_4 = C_{13}H_9SO_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 125,5—126,5° (R., S.).

Chlorid $C_{13}H_9SO_3Cl = C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_2Cl$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 96—97° (R., S.). Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn.

Imid $C_{13}H_9NSO_2$. *B.* Aus dem Chlorid und NH_3 (R., S., *Am.* 17, 359). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Anilid $C_{19}H_{15}NSO_3 = C_{13}H_9O.SO_2.NH.C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Anilin (R., S.). — Nadeln und Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 143—145°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Benzoylsulfobenzid $C_{19}H_{14}SO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.SO_2.C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 20 g o-Sulfobenzoësäurechlorid und 90 g Benzol (Remsen, Saunders, *Am.* 17, 362). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 183,5 bis 184°. Schwer löslich in Aether. Sublimirbar. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht zersetzt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali, auf 200° in Benzoësäure und Diphenylsulfon.

Akridonsulfonsäure $C_{13}H_9NSO_4 = C_6H_4\left\langle{NH \atop CO}\right\rangle C_6H_3.SO_3H$ (?). *B.* Aus 2-Anilino-5-Sulfobenzoësäure $C_{13}H_{11}N.SO_5$ und Vitriolöl (Schöpff, *B.* 25, 198). — Die gelbe Lösung in Wasser fluorescirt intensiv blau. — $Ba(C_{13}H_8NSO_4)_2 + 1^1/_2\ H_2O$.

Benzophenondisulfonsäure $C_{13}H_{10}S_2O_7 = CO(C_6H_4.SO_3H)_2$ (?). *B.* Bei gelindem Erwärmen von Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure (Städel, *A.* 194, 314). Wie es scheint entstehen 2 isomere Säuren. Man sättigt das Produkt mit Baryt und reinigt das Baryumsalz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser. — Die freie Säure krystallisirt nicht. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie Phenol und p-Oxybenzoësäure. — $Ba.C_{13}H_8S_2O_7$. Nadeln. — Das Kupfersalz krystallisirt aus Wasser und Alkohol in kleinen, grünen Blättchen.

Chlorid $C_{13}H_8S_2O_5.Cl_2 = CO(C_6H_4.SO_2Cl)_2$. *D.* Aus dem Natriumsalz und PCl_5 (Beckmann, *B.* 8, 992). — Mikroskopische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 121,5°.

Tetrachlorid $C_{13}H_8S_2O_4.Cl_4 = CCl_2(C_6H_4.SO_2Cl)_2$. *B.* Aus dem Chlorid $C_{13}H_8S_2O_5Cl_2$ und (4 Mol.) PCl_5 (Beckmann). Man behandelt das Produkt mit CS_2, wobei sich nur das Tetrachlorid löst. — Amorph. Schmelzp.: 128—129°. Schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Benzophenonsulfon $C_{13}H_8SO_3 = SO_2(C_6H_4)_2.CO$. *B.* Beim Erwärmen von Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure (Beckmann, *B.* 6, 1112). Bei der Oxydation von Thioxanthon $C_{13}H_8SO$ oder von Diphenylenmethansulfid $C_{13}H_{10}S$ mit CrO_3 (+ Eisessig) (Graebe, Schultess, *A.* 263, 10). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 186—187°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit Wasser auf 180 bis 200°, in eine isomere (?) Modifikation über, die bei 174—175° schmilzt und aus Aether-

alkohol in citronengelben, kurzen, vierseitigen Säulen krystallisirt (BECKMANN, *B.* 8, 992). Benzophenonsulfon liefert mit alkoholischem Kali eine blaue Lösung. Wird von HJ zu Diphenylenmethansulfon $C_{13}H_{10}SO_2$ reducirt.

Oxybenzophenon, Benzoylphenol $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.OH$. a. **o-Oxybenzophenon.** *B.* Entsteht, neben Benzoësäurephenylester und Benzaurin (?), beim Erhitzen von (144 g) Phenol und (61,5 g) NaOH, gelöst in (84,5 Thln.) Wasser mit (100 g) Benzotrichlorid (HEIBER, *B.* 24, 3685). Aus Methyläthersalicylsäurechlorid, Benzol und $AlCl_3$ (GRAEBE, ULLMANN, *B.* 29, 824). Aus o-Aminobenzophenon und HNO_2 (GR., U., *A.* 291, 14). Bei 7stündigem Erhitzen auf 150° von 20 g Phenylindoxazen $\dot{C}_6H_4.\ddot{C}.C_6H_5$ (O—N) mit 90 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und 40 g rothem Phosphor (COHN, *M.* 17, 105). — Blättchen. Schmelzp.: 40—41°. Siedep.: 250° bei 560 mm. — $C_{13}H_9O_2.Na + C_2H_5.OH$. Kleine, gelbe Nadeln, erhalten durch Versetzen einer ätherischen Lösung von o-Benzoylphenol mit Natriumäthylat. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Methyläther $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.OCH_3$. Oel (COHN, *M.* 17, 107).

Benzoat $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4O.C_7H_5O$. Oel (COHN).

Oxim $C_{13}H_{11}NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4.OH$. Schmelzp.: 133—134° (COHN).

b. **m-Oxybenzophenon.** *B.* Aus m-Aminobenzophenon und HNO_2 (SMITH, *B.* 24, 4044). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-Oxybenzophenonoxim $C_{13}H_{11}NO_2$. a. Antiderivat $\underset{\ddot{N}.OH}{C_6H_4(OH).C.C_6H_5}$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen des Synderivats (s. u.) auf 80—90° (SMITH, *B.* 24, 4045). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 126°. Geht, beim Kochen mit Kalilauge, in das Synderivat über.

b. Synderivat $\underset{\ddot{N}.OH}{C_6H_5.C.C_6H_4.OH}$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von m-Oxybenzophenon, gelöst in Alkohol mit $NH_3O.HCl$ und Natron (SMITH, *B.* 24, 4044). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 76°, dabei in das Antiderivat übergehend. Dieselbe Umwandlung wird durch HCl-Gas bewirkt.

c. **p-Benzoylphenon.** *B.* Das Benzoat entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Phenol mit 2 Mol. Benzoylchlorid erst für sich und dann unter Zusatz von etwas Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1245). (Benzoylchlorid wirkt, bei Gegenwart von Chlorzink, heftig auf Phenylacetat ein und erzeugt quantitativ Phenylbenzoat $C_7H_5O_2.C_6H_5$.) (DÖBNER, STACKMANN, *B.* 11, 2268). Beim Behandeln von o-Aminobenzophenon mit salpetriger Säure (DÖBNER, *A.* 210, 275). Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ auf ein Gemenge von Phenol und Zinkstaub entsteht Benzoylphenol (DÖBNER, STACKMANN, *B.* 9, 1919). Bequemer lässt sich Benzoylphenolbenzoat gewinnen durch Behandeln von Phenylbenzoat mit Benzotrichlorid und Zinkoxyd (oder mit Benzoylchlorid und Chlorzink) (DÖBNER, *A.* 210, 249). Der Methyläther entsteht bei der Oxydation von p-Benzolphenoläthan $C_6H_5.CH(CH_3).C_6H_4.OH$ (KÖNIGS, CARL, *B.* 24, 3894). Beim Destilliren von Benzoësalicylsäure $C_6H_5.CO_2.C_6H_4.CO_2H$ mit Kalk oder Erhitzen mit HCl im Rohr (LIMPRICHT, *A.* 290, 165). — *D.* Man erwärmt 30 g Phenol mit 45 g Benzoylchlorid, giebt, wenn keine Salzsäure mehr entweicht, 45 g Benzoylchlorid hinzu und erhitzt das Gemisch mehrere Stunden lang auf 180°, unter zeitweiligem Zusetzen einer Messerspitze voll trockenen Chlorzinks. Der gebildete Benzoësäureester wird mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und, durch CO_2, das Benzoylphenol gefällt. Man krystallisirt es aus verdünntem Alkohol um (DÖBNER). Aus dem Methyläther und, bei 0° gesättigter, Salzsäure bei 145—150° (SMITH, *B.* 24, 4040). — Blättchen (aus wässerigem Alkohol), derbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 134°. Destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, bei möglichst niedriger Temperatur, in Benzol und p-Oxybenzoësäure. Wird von Vitriolöl bei 200° in Phenol (resp. Phenolsulfonsäure) und Benzoësäure zerlegt (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 319). Beim Glühen mit Zinkstaub wird Diphenylmethan $(C_6H_5)_2CH_2$, neben wenig Benzol, gebildet. Wird von Natriumamalgam, bei gewöhnlicher Temperatur, in Benzhydrylphenol (s. Bd. II. S. 1111) übergeführt. — Corallinartiger Farbstoff $\genfrac{}{}{0pt}{}{OH.C_6H_4}{C_6H_5}\!\!>\!C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{\dot{C}_6H_4}$ (?) aus Oxybenzophenon, Phenol und Schwefelsäure: CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1350.

p-Oxybenzophenonoxim $C_{13}H_{11}NO_2$. a. Antiderivat $\underset{\ddot{N}.OH}{C_6H_4(OH).C.C_6H_5}$. *B.* Entsteht, neben dem Synderivat, bei 4—5stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von p-Oxybenzophenon mit $NH_3O.HCl$ und Natronlauge (SMITH, *B.* 24, 4040). — Feine, monokline Prismen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Eisessig, HCl und Benzol. Geht, beim Kochen mit Kalilauge, in das Synderivat über. Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entsteht vorwiegend p-Oxybenzanilid.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 141° (SM.).

b. Synderivat $\underset{\ddot{N}.OH}{C_6H_5.C.C_6H_4.OH}$. *B.* Siehe das Antiderivat (SMITH). — Nadeln. Schmelzp.: 81°. Löslicher als das Antiderivat. Geht, durch HCl-Gas oder durch andauerndes Schmelzen, in das Antiderivat über. Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entsteht vorwiegend Benzoyl-p-Aminophenol.

Methyläther $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus p-Oxybenzophenon, KOH und CH_3J; bei der Oxydation von p-Benzylphenolmethyläther mit $KMnO_4$ (RENNIE, *Soc.* 41, 227). Aus Anisol mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1204). — Grofse, durchsichtige, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 61—62°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethyläther, Benzoylphenetol $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.OC_2H_5$. Seideglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 38—39° (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* 23, 1206) Siedet oberhalb 300°.

Acetat $C_{15}H_{12}O_3 = C_{13}H_9O.C_2H_3O_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 81° (DÖBNER, STACKMANN, *B.* 10, 1970). Wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, Benzol.

Benzoat $C_{20}H_{14}O_3 = C_{13}H_9O.C_7H_5O_2$. Blättchen (aus Alkohol), Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 112,5° (DÖBNER, *A.* 210, 251). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, wenig löslich in Wasser, reichlich in Eisessig und Benzol.

Phenylanisylmethylen-p-Chloranilin, p-Methoxylbenzophenon-p-Chloranilin $C_{20}H_{16}ClNO = CH_3O.C_6H_4.C(C_6H_5):N.C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von p-Methoxylbenzophenonchlorid $C_6H_5.CCl_2.C_6H_4.OCH_3$ mit (3 Mol.) p-Chloranilin (HANTZSCH, KRAFT, *B.* 24, 3519). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol. Wird von verd. Säuren leicht in p-Chloranilin und p-Methoxylbenzophenon zerlegt.

p-Methoxylbenzophenon-p-Aminobenzoësäure $C_{21}H_{17}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.C(C_6H_5):N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Aus p-Methoxylbenzophenonchlorid und (3 Mol.) p-Aminobenzoësäure, gelöst in $CHCl_3$ (HANTZSCH, KRAFT, *B.* 24, 3523). — Gelbe Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 216°.

Oxim $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4.OCH_3$. p-Oxybenzophenonmethyläther liefert mit NH_3O zwei Oxime, die durch fraktionnirtes Fällen ihrer Lösung in Eisessig, durch Wasser, getrennt werden (HANTZSCH, *B.* 24, 53; SCHÄFER, *A.* 264, 158).

a. α-Derivat $\underset{OH.\ddot{N}}{C_6H_5.C.C_6H_4.OCH_3}$. Entsteht, in kleiner Menge, und nur in alkalischen Lösungen. Vierseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138°. Wird, in ätherischer Lösung, durch PCl_5, unterhalb —10° in Anissäureanilid verwandelt; bei gewöhnlicher Temperatur entsteht daneben das Derivat $C_7H_5O.NH.C_6H_4.OCH_3$. Wandelt sich allmählich in β-Oxim um. — Das **Hydrochlorid** schmilzt bei 123—124°.

Benzyläther $C_{21}H_{19}NO_2 = C_{14}H_{12}NO_2.CH_2.C_6H_5$. Flache Nadeln. Schmelzp.: 59 bis 60,5° (SCHÄFER).

Acetylderivat $C_{16}H_{15}NO_3 = C_6H_5.C(N.O.C_2H_3O).C_6H_4.OCH_3$. *B.* Aus dem Oxim $C_{14}H_{13}NO_2$ und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (HANTZSCH). — Schmelzp.: 133—135°.

b. β-Derivat $\underset{\ddot{N}.OH}{C_6H_5.C.C_6H_4.OCH_3}$. Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 115—116° (HANTZSCH). In Alkohol u. s. w. leichter löslich als das α-Derivat. Wird, in absolut-ätherischer Lösung, durch Salzsäuregas nicht gefällt (Unterschied vom α-Derivat). Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht nur das Benzoylderivat $C_7H_5O.NH.C_6H_4.OCH_3$.

Benzyläther $C_{21}H_{19}NO_2.C_{14}H_{12}NO_2.C_7H_7$. Seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 73—74° (SCHÄFER).

Acetylderivat $C_{16}H_{15}NO_3 = C_{14}H_{12}NO_2.C_2H_3O$. Entsteht auch beim Kochen des α-Derivates mit Acetylchlorid (HANTZSCH). — Schmelzp.: 52—53°.

Methoxyl-o-Brombenzophenon $C_{14}H_{11}BrO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_4Br$. *B.* Aus Anisol, o-Brombenzoylchlorid und $AlCl_3$ (HEIDENREICH, *B.* 27, 1455). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 95—95,5°. Liefert, mit Natriumäthylat, Methoxylphenylindoxazen.

Oxim $C_{14}H_{12}BrNO_2 = C_{14}H_{11}BrO:N.OH$ (HEIDENREICH).

Aethoxyl-o-Brombenzophenon $C_{15}H_{13}BrO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_6H_4Br$. *B.* Aus o-Brombenzoylchlorid, Phenetol und $AlCl_3$ (HEIDENREICH, *B.* 27, 2454). — Grünliche Krystalle. Schmelzp.: 79°. Liefert, mit Natriumäthylat, Aethoxylphenylindoxazen.

Oxim $C_{15}H_{14}BrNO_2 = C_{15}H_{13}BrO:N.OH$. Schmelzp.: 161—163° (HEIDENREICH).

Dibrombenzoylphenol $C_6H_5.CO.C_6H_2Br_2.OH$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von o-Benzoylphenol mit Brom, gelöst in $CHCl_3$ (COHN, *M.* 17, 106). — Nädelchen. Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2-Amino-2¹-Oxybenzophenon $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.NH_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 2,2¹-Dioxybenzophenon mit überschüssigem alkoholischem NH_3 (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 321). — Goldgelbe Krystalle. Schmelzp.: 222°. Schwer löslich in Aether und Benzol. Zerfällt, in der Hitze, in NH_3 und Xanthon $C_{13}H_8O_2$.

Dioxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_3$. a. Carbonyldioxydiphenyl, 2,2¹-Diphenylolmethanon, Dioxydiphenylketon $CO(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Carbonyldiphenylenoxyd mit 3 Thln. KOH (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 285). $C_{13}H_8O_2 + H_2O = C_{13}H_{10}O_3$. Sobald die Masse, bei etwa 200°, einen bräunlichen Brei bildet, löst man sie in Wasser, fällt mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Ligroïn um. Bei 3—4 stündigem Erhitzen auf 180° von 1 Thl. Carbonyldiphenylenoxyd mit 2 Thln. KOH und 2 Thln. Alkohol (GRAEBE, FEER, *B.* 19, 2609). — Hellgelbe Prismen oder Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59—60°. Siedet bei 330—340°, dabei theilweise in Carbonyldiphenylenoxyd und H_2O zerfallend. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in Wasser, äufserst löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löst sich in Soda, wird aber dieser Lösung durch Aether entzogen. Die Lösung in wässerigem Alkohol wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Wird durch Erwärmen mit Vitriolöl, mit verd. HNO_3 oder durch Kochen mit Kalilauge in Carbonyldiphenylenoxyd übergeführt. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 200°, in Phenol und Salicylsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160° entstehen Methylendiphenylenoxyd $CH_2(C_6H_4)_2.O$ (s. Bd. II, S. 991) und dessen Phosphorsäureverbindung, sowie etwas CO_2 und Phenol. Löst sich in K_2CO_3, wird aber aus der Lösung in KOH durch CO_2 gefällt. Beim Erhitzen mit konc. NH_3 auf 150° entsteht 2-Amino-2¹-Oxybenzophenon. Liefert mit Hydroxylamin ein bei 99° schmelzendes Derivat (GR., F.). — $K.C_{13}H_9O_3$. Hellgelbe, rhombische Krystalle (aus Alkohol) (R.). — $K_2.C_{13}H_8O_3$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich gut in Alkohol (GR., F.).

Methyläther $C_{14}H_{12}O_3 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Entsteht neben dem Dimethyläther (s. d.) und wird von diesem getrennt durch Auflösen in Natronlauge (RICHTER). — Glänzende, gelbliche Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 69°.

Dimethyläther $C_{15}H_{14}O_3 = C_{13}H_8O(OCH_3)_2$. *B.* Aus 2.2¹-Dioxybenzophenon, KHO, Holzgeist und Methyljodid (RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 287). — Quadratische Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 104° (GRAEBE, FEER). Schwer löslich in Ligroïn. Unlöslich in Natronlauge. Wird von alkoholischem Kali bei 150° nicht verändert. — Das Oxim $C_{15}H_{15}NO_3$ schmilzt bei 188°.

Diäthyläther $C_{17}H_{18}O_3 = CO(C_6H_4.O.C_2H_5)_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 109° (GRÄBE, FEER).

Diacetat $C_{17}H_{14}O_5 = C_{13}H_8O(C_2H_3O_2)_2$. Glasglänzende, wasserhelle Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83° (RICHTER); 96° (GRAEBE, FEER).

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_8O(C_7H_5O_2)_2$. Glänzende, gelbliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104° (RICHTER).

Carbonyldiphenylenoxyd, **o-Benzophenonoxyd**, **Diphenylenketonoxyd**, **Xanthon** $C_{13}H_8O_2 = CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle O$. *B.* Bei der Oxydation von Methylendiphenylenoxyd $CH_2\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle O$ durch CrO_3 und Essigsäure (MERZ, WEITH, *B.* 14, 192). Bei der Einwirkung von $POCl_3$ oder P_2O_5 auf Dinatriumsalicylat $Na_2.C_7H_4O_3$; bei der trockenen Destillation von o-chlorbenzoësaurem Natrium; bei der Destillation von Triphenylphosphat mit (fixen) salicylsauren Alkalien (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 275). $PO_4(C_6H_5)_3 + 3C_7H_5O_3.Na = 3C_{13}H_8O_2 + Na_3PO_4 + 3H_2O$. Ebenso aus Triphenylphosphat und m- oder p-oxybenzoësaurem Natrium: aus o-Chlorbenzoylchlorid und Dinatriumsalicylat: aus o-phenyl-

benzoësaurem Natrium und $POCl_3$ (RICHTER). Phenylsalicylat zerfällt, bei längerem Kochen, völlig in Benzophenonoxyd, CO_2 und Phenol (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 478). $2OH.C_6H_4.CO_2.C_6H_5 = C_{13}H_8O_2 + CO_2 + 2C_6H_5.OH$. Bei mehrstündigem Stehen von Phenyläthersalicylsäure $C_6H_5O.C_6H_4.CO_2H$ mit Vitriolöl, oder schneller beim Erwärmen damit (GRAEBE, *B.* 21, 503). Entsteht, neben Phenol und $(C_6H_5)_2O$, bei der trocknen Destillation von phenyläthersalicylsaurem Kalk (JEITELES, *M.* 17, 66). Aus Phenyläthersalicylsäure und $SnCl_4$ (STAEDEL, *A.* 283, 179). Bei der Destillation von Trisalicylosalicylsäure $C_{28}H_{18}O_9$ (s. Bd. II, S. 1498) (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 123), von p-oxybenzoësaurem Kalk (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 128), und von Salicylsäure (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 217). Entsteht, neben einer isomeren Verbindung, aus 2.2[1]-Diaminobenzophenon und HNO_2 (STAEDEL, *A.* 283, 175). Beim Erwärmen von 2.2[1]-Dioxybenzophenon (s. d.) mit Vitriolöl auf 100°. Bei der Destillation von Fluoran oder Hydrofluoransäure $C_{20}H_{14}O_3$ mit Aetzkalk (R. MEYER, HOFFMEYER, *B.* 25, 2119). Entsteht, in geringer Menge, beim Ueberleiten von Phenoldämpfen über erhitztes Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 7, 399) oder bei der Elektrolyse von Phenol, gelöst in Kali, bei 200° mit Wechselströmen (BAMBERGER, BERLÉ, *B.* 24, 3212). Bei der Oxydation von Xanthydrol (s. Bd. II, S. 1114) (R. MEYER, PAUL, *B.* 26, 1277). — *D.* Man kocht Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid, destillirt, wäscht das krystallinische Destillat mit Alkohol und krystallisirt es aus Alkohol um (W. PERKIN, *B.* 16, 339). Man erhält, im Fraktionnirkölbchen, je 100 g Salicylsäurephenylester 6—7 Stunden lang im Sieden. Sowie 35—40 g Phenol überdestillirt sind, destillirt man das Xanthon ab, wäscht das Destillat mit verd. Natronlauge und kocht es mit Alkohol auf (GRAEBE, *A.* 254, 280). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. Destillirt unzersetzt bei 349—350° bei 730 mm (GR.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Wenig löslich in heifsem Wasser und Ligroïn (WICHELHAUS, SALZMANN, *B.* 10, 1400). Siedender Alkohol löst 8,5%, kalter Alkohol 0,7% Substanz (RICHTER). Wenig löslich in Aether und Benzol, etwas leichter in $CHCl_3$. Löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe und intensiv hellblauer Fluorescenz (GRAEBE, EBRARD, *B.* 15, 1679). Verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin (SPIEGLER, *B.* 17, 808). Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Phenol und Salicylsäure (unter vorheriger Bildung von Dioxydiphenylketon $CO(C_6H_4.OH)_2$). Liefert, beim Zusammenreiben mit Brom, ein bei 211—212° schmelzendes und aus Alkohol in Nadeln krystallisirendes Dibromderivat $C_{13}H_6Br_2O_2$ (BEHR, DORP). Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure bei 160° zu Methylendiphenylenoxyd reducirt. Wird von Zinkstaub + alkoholischem Kali zu Xanthydrol $C_{13}H_{10}O_2$ reduzirt. Bei der Reduktion mit Zinkstaub (+ Eisessig) entsteht Dioxyxanthylen. Wird von $KMnO_4$ oder Chromsäuregemisch total verbrannt.

Bromxanthon $C_{13}H_7BrO_2$. Beim Bromiren von Xanthon (GRAEBE, *A.* 254, 285). — Schmelzp.: 125—129°. Destillirt unzersetzt.

m-Dibromcarbonyldiphenylenoxyd $C_{13}H_6Br_2O_2 = CO\langle{}^{C_6H_3Br}_{C_6H_3Br}\rangle O$ (CO : Br = 1 : 3). *B.* Man erhitzt Carbonyldiphenylenoxyd 3 Stunden lang mit (2 Mol.) Brom auf 180° und krystallisirt das gebildete Produkt aus Alkohol um (A. PERKIN, *Soc.* 43, 193). Beim Erhitzen von 5-Bromsalicylsäure mit Essigsäureanhydrid (GRAEBE, *A.* 254, 284). — Lange, dünne, durchsichtige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 212°. Sublimirt in Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, mäfsig löslich in kochendem Eisessig, leicht in Benzol und Ligroïn. Wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht zersetzt.

Tribromxanthon $C_{13}H_5Br_3O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tribromphenyläthersalicylsäure mit Vitriolöl auf 150° (ARBENZ, *A.* 257, 87). — Nadeln (aus Benzol). Sublimirbar. Wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Dinitrocarbonyldiphenylenoxyd $C_{13}H_6N_2O_6 = C_{13}H_6(NO_2)_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von Methylendiphenylenoxyd oder von Carbonyldiphenylenoxyd mit rauchender Salpetersäure (WICHELHAUS, SALZMANN, *B.* 10, 1401) entstehen 2 Dinitroderivate, die man durch Benzol trennt, aus welchem zuerst das β-Derivat auskrystallisirt.

a. α-Derivat. *D.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des β-Derivates (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 292). — Glänzende, feine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 190° (GRAEBE, *A.* 254, 286). Leicht löslich in heifsem Benzol und Alkohol.

b. β-Derivat. *D.* Man trägt allmählich das Carbonyldiphenylenoxyd in ein Gemisch aus gleichen Theilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) und Vitriolöl ein, wäscht das ausgeschiedene Produkt mit Salpetersäure, dann mit Wasser und krystallisirt es aus Benzol oder Alkohol um (A. PERKIN, *Soc.* 43, 189). Bleibt Xanthon einige Tage mit kalter, rauchender Salpetersäure stehen, so entsteht nur das β-Derivat (GRAEBE, *A.* 254, 286). — Durchsichtige Blättchen (aus Benzol); feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 260° (W., S.); 262° (P.). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Benzol und $CHCl_3$. Sublimirt in Nadeln.

Diaminocarbonyldiphenylenoxyd $C_{13}H_{10}N_2O_2 = C_{13}H_6(NH_2)_2O_2$. a. α-Derivat. *B.* Aus α-Dinitroxanthon mit Sn und HCl (GRAEBE, *A.* 254, 288). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 209°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit verd. HCl auf 230—260° entsteht ein bei 229° schmelzendes **Oxyxanthon** $C_{13}H_8O_3$. — $C_{13}H_{10}N_2O_2.2HCl$. Krystallinisch. Sehr löslich in Wasser.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 233° (GR.).

b. β-Derivat. *B.* Aus β-Dinitrocarbonyldiphenylenoxyd mit Sn und HCl (GRAEBE, *B.* 16, 862; *A.* 254, 287; A. PERKIN, *Soc.* 43, 190). — Orangefarbene, flache Nadeln (aus Benzol); rubinrothe, prismatische Nadeln (aus Alkohol von 45%). Schmilzt nicht bei 300°. Liefert, beim Erhitzen mit HCl auf 240°, Dioxycarbonyldiphenylenoxyd. — $C_{13}H_{10}N_2O_2.2HCl$. — $C_{13}H_{10}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des Salzes $C_{13}H_{10}N_2O_2.2HCl$ mit $PtCl_4$ und Alkohol. Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol, dabei in das Salz $(C_{13}H_{10}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$ übergehend. Dieses in rothbraunen Nadeln krystallisirende Salz entsteht auch beim Versetzen des Hydrochlorides $C_{13}H_{10}N_2O_2.HCl$ mit $PtCl_4$ (P.). — $C_{13}H_{10}N_2O_2.H_2SO_4$. Wenig löslich in Wasser.

Thioxanthon $C_{13}H_8OS = CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle S$. *B.* Bei ½stündigem Erwärmen auf 100° von 1 Thl. Phenylthiosalicylsäure $C_6H_5.S.C_6H_4.CO_2H$ mit 9 Thln. Vitriolöl (GRAEBE, SCHULTESS, *A.* 263, 8). — Gelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 209°; Siedep.: 371 bis 373° bei 715 mm. Leicht löslich in heißem Eisessig, CS_2 und Benzol. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt stark. Sublimirbar. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Beim Erhitzen mit Kali auf 200° entsteht Phenylthiosalicylsäure. Geht, durch Oxydation, in Benzophenonsulfon $C_{13}H_8O_3S$ über. Mit HJ entsteht Diphenylenmethansulfid $C_{13}H_{10}S$.

Carbonyldiphenylenoxydisulfonsäure $C_{13}H_8S_2O_8 = C_{13}H_6O_2(SO_3H)_2$. *D.* Man erwärmt Carbonyldiphenylenoxyd so lange mit rauchender Schwefelsäure, bis die Lösung nicht mehr durch Wasser gefällt wird (A. PERKIN, *Soc.* 43, 192). — Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{13}H_6S_2O_8 + H_2O$. Kleine Nadeln. Mäßig löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem. Wird erst bei 160° wasserfrei.

Dioxyxanthylen, Tetraphenyläthylendioxyd $C_{26}H_{16}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4<\overset{O}{\underset{C}{}}>C_6H_4\\ \ddot{}\\ C_6H_4<\overset{C}{\underset{O}{}}>C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von Xanthon, gelöst in Eisessig, mit Zinkstaub (+ wenig Salzsäure) (GURGENJANZ, PASTANECKI, *B.* 28, 2310). — Lange Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 315°. Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in kochendem Benzol und CS_2, unlöslich in Alkohol u. s. w. Die Lösungen fluoresciren bläulich-grün. Löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe. Wird beim Kochen mit verd. Salpetersäure in Xanthon zurückverwandelt. Addirt Brom.

Verbindung $C_{13}H_8O_2$. *B.* Entsteht, neben Xanthon, beim gleichzeitigen Eintröpfeln der Lösung von 6 g 2,2¹-Diaminobenzophenon und von 4 g $NaNO_2$ in kochendes, angesäuertes Wasser (STAEDEL, *A.* 283, 176). Man schüttelt mit Aether aus, verjagt den Aether und behandelt den Rückstand mit sehr verd. Natronlauge, welche Xanthon ungelöst lässt. Man fällt die alkalische Lösung durch HCl. — Rothgelbe Blätter. Schmelzpunkt: 115°.

b. 2,3¹-Dioxybenzophenon $(OH.C_6H_4)_2CO$. *B.* Aus 2,3¹-Diaminobenzophenon und HNO_2 (STAEDEL, *A.* 283, 177). — Gelbliche Krystalle (aus Aether und wenig Benzol). Schmelzp.: 126°.

c. 2,4¹-Dioxybenzophenon (Salicylphenol) $CO(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Bei 12- bis 14stündigem Erhitzen von je 50 g Salicylsäure und Phenol mit 40 g $SnCl_4$ auf 115—120° und zuletzt mehrstündigem Erhitzen auf 125° (MICHAEL, *Am.* 5, 83). Aus 2,4¹-Diaminobenzophenon und HNO_2 (STAEDEL, *A.* 283, 177). Aus Salol und $SnCl_4$ (ST.). — *D.* Man befreit das Produkt vom Phenol durch Destillation mit Wasser, kocht es dann mit stark überschüssiger Sodalösung und fällt die Lösung durch CO_2. Der Niederschlag wird gereinigt durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit CO_2; man krystallisirt ihn hierauf zweimal aus Benzol und dann aus Alkohol um. — Pyramiden (aus Benzol); glänzende, blassgelbe Blätter (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 143—144°. Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Aether, Alkohol oder Benzol. Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Wird von Natriumamalgam in das Alkoholphenol $C_{13}H_{12}O_2$ übergeführt. Zerfällt, beim Schmelzen mit KOH oder NaOH, oder durch Erhitzen mit Vitriolöl auf 150°, in Phenol und p-Oxybenzoësäure. Giebt mit $SnCl_4$ eine in hellgelben Nadeln krystallisirende Verbindung, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na_2.C_{13}H_8O_3$ (bei 100°).

Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.C_{13}H_8O_3 + H_2O$. Hellgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit $AgNO_3$.

Diacetat $C_{17}H_{14}O_5 = C_{13}H_8(C_2H_3O)_2O_3$. Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzpunkt: 84—85° (MICHAEL).

d. 3,3[1]-Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von 3,3[1]-Diaminobenzophenon mit salpetriger Säure (STAEDEL, *A.* 218, 356; 283, 175; GATTERMANN, RÜDT, *B.* 27, 2296). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 162—163°. In Wasser leichter löslich als 4,4[1]-Dioxybenzophenon. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, leicht in Phenol und p-Oxybenzoësäure.

Diacetat $C_{17}H_{14}O_5 = (C_2H_3O_2)_2.C_{13}H_8O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89 bis 90° (ST.).

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = (C_7H_5O_2)_2.C_{13}H_8.O$. Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102° (ST.).

e. 3,4[1]-Dioxybenzophenon. *B.* Aus 3,4[1]-Diaminobenzophenon und HNO_2 (GATTERMANN, RÜDT, *B.* 27, 2295). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 197° (STAEDEL, *A.* 283, 178).

f. 4,4[1]-p- (oder α-) Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$. *B.* Die Aether des p-Dioxydiphenylmethans: $CH_2(C_6H_4.OC_2H_5)_2$, $CH_2(C_6H_4.OC_7H_5O)$ gehen, beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure, in Aether des Dioxybenzophenons über (GAIL, STAEDEL, *A.* 194, 334). Beim Behandeln von 4,4[1]-Diaminobenzophenon mit salpetriger Säure (STAEDEL, *A.* 218, 354; 283, 175). Entsteht, neben dem 3,3[1]-Derivat, aus Salicylsäure und Phenol (ST.). Beim Erhitzen eines Gemenges von p-Oxybenzoësäure und Phenol mit $SnCl_4$ auf 120° (MICHAEL, *Am.* 5, 86). Aus Salol und $SnCl_4$ (ST.). Aurin zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 220—250°, in Phenol und Dioxybenzophenon (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1348). $C_{19}H_{14}O_3 + H_2O = C_6H_5.OH + C_{13}H_{10}O_3$. Dioxybenzophenon entsteht ferner beim Erhitzen von Rosanilin mit Wasser auf 270° (LIEBERMANN, *B.* 6, 951; 11, 1435); beim Schmelzen von 1 Thl. Phenolphtaleïn mit 4 Thln. Aetzkali: $(OH.C_6H_4)_2.C\left\langle{O \atop C_6H_4}\right\rangle CO + H_2O = C_{13}H_{10}O_3 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) (BURKHARDT, BAEYER, *A.* 202, 126). — Scheidet sich aus warmer, koncentrirter, wässeriger Lösung, in kleinen, tafelförmigen Krystallen und bei weiterem Erkalten in langen Nadeln aus. Schmelzp.: 206° (BURKHARDT, BAEYER; LIEBERMANN); 210° (GAIL, STAEDEL; CARO, GRAEBE; STAEDEL). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Holzgeist, Aether, Aceton, warmem Eisessig und heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser; fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Löst sich in Alkalien und Erden und wird, aus der Barytlösung, durch CO_2 wieder abgeschieden. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird von starker H_2SO_4 bei 150° in Phenol und p-Oxybenzoësäure zerlegt (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 319). Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in CO_2 und Phenol. Erwärmt man Dioxybenzophenon mit PCl_3, destillirt das überschüssige Phosphorchlorür ab und erhitzt den Rückstand mit Phenol und Schwefelsäure, so wird Aurin gebildet (CARO, GRAEBE). Von Natriumamalgam wird Dioxybenzophenon wahrscheinlich zu Dioxybenzhydrol $(OH.C_6H_4)_2.CH(OH)$ reducirt, das aber leicht in das Kondensationsprodukt $C_2H_2.(C_6H_4.OH)_4$ übergeht.

Tetrabromdioxybenzophenon $C_{13}H_6Br_4O_3 = CO.(C_6H_2Br_2.OH)_2$. *D.* Man versetzt eine Lösung von 5 Thln. 4,4[1]-Dioxybenzophenon in 30 Thln. Alkohol allmählich mit einer Lösung von 6 Thln. Brom in 10 Thln. Eisessig (BAEYER, BURKHARDT). — Lange Nadeln oder kurze Prismen oder Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 213—214°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Holzgeist und Aceton, fast unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2. Löslich in verdünnten Alkalien. — $Ba.C_{13}H_4Br_4O_3$. Scheidet sich aus einer mit $BaCl_2$ versetzten, ammoniakalischen Lösung krystallinisch ab.

Dimethyläther $C_{15}H_{14}O_3 = CO(C_6H_4.OCH_3)_2$. *B.* Aus Dioxybenzophenon mit alkoholischem Natron und CH_3J; bei der Oxydation von Anisilsäure $(CH_3O.C_6H_4)_2.C(OH).CO_2H$ mit Eisessig und $K_2Cr_2O_7$ (BOESLER, *B.* 14, 328). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Dibromderivat $C_{15}H_{12}Br_2O_3$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung des Dimethyläthers in $CHCl_3$ mit Brom (BOESLER). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 181°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Monäthyläther $C_{15}H_{14}O_3 = C_{13}H_9O_3.C_2H_5$. *D.* Aus Dioxybenzophenon, alkoholischem Kali und Aethyljodid (GAIL, STAEDEL). — Krystalle. Schmelzp.: 146—147°. Löslich in Alkalien.

Diäthyläther $C_{17}H_{18}O_3 = C_{13}H_8O_3(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von Dioxydiphenylmethandiäthyläther $CH_2(C_6H_4.OC_2H_5)_2$ mit CrO_3 und Essigsäure (BECK, STAEDEL, *A.* 194, 338). Aus Dioxybenzophenon mit Kali und Aethyljodid (GAIL, STAEDEL). Beim Erwärmen des entsprechenden Ketons $CS(C_6H_4.OC_2H_5)_2$ mit alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, *B.* 28, 2871). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Unlöslich in Alkalien.

Dipropyläther $C_{19}H_{22}O_3 = C_{13}H_8O_3(C_3H_7)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $CS(C_6H_4.OC_3H_7)_2$ mit alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, *B.* 28, 2871). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 127°.

Oxim $C_{19}H_{23}NO_3 = C(N.OH)(C_6H_4.OC_3H_7)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 113° (GATTERMANN).

Diacetat $C_{17}H_{14}O_5 = C_{13}H_8O_3(C_2H_3O)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (BAEYER, BURKHARDT); 152° (GAIL, STAEDEL). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Essigsäure, Aceton, $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Alkohol.

Tetrabromdioxybenzophenondiacetat $C_{17}H_{10}Br_4O_5 = C_{13}H_4Br_4O_3(C_2H_3O)_2$. *B.* Durch Kochen von Tetrabromdioxybenzophenon mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, BURKHARDT). — Lange Nadeln.

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_8O_3(C_7H_5O)_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 181—182° (GAIL, STAEDEL). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas mehr in Eisessig und heifsem Benzol.

Di-p-Oxyphenylacetoxim $C_{13}H_{11}NO_3 = (OH.C_6H_4)_2.C:N.OH$. *B.* Aus p-Dioxybenzophonon und Hydroxylamin (SPIEGLER, *M.* 5, 199). — Gelbes Oel, das langsam krystallinisch erstarrt.

g. Benzobrenzkatechin $C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Das Dibenzoat entsteht beim Erhitzen von 32 g Brenzkatechindibenzoat mit 28 g Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ auf 120° (DÖBNER, *A.* 210, 261). Man verfährt wie bei der Darstellung von Benzoresorcin. — Kugelförmig gruppirte Nadeln (aus heifsem Wasser). Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $\frac{1}{2}H_2O$, das bei 110° entweicht. Schmelzp.: 145°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in kaltem Alkohol. Löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung reducirt, in der Kälte, Silberlösung; beim Erwärmen entsteht ein Silberspiegel. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive, reich grüne Färbung, welche auf Zusatz eines Tropfens Ammoniumcarbonat blutroth wird.

Benzoylveratrol $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen eines Gemisches aus (10 g) Veratrol und (10 g) Benzoylchlorid mit (10 g) $AlCl_3$ und (10 g) CS_2 (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] 53, 253). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°.

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_8O(C_7H_5O_2)_2$. Grofse Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 95° (D.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

h. Benzoresorcin $C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Der Dibenzoylester des Benzoresorcins entsteht, neben Dibenzoresorcindibenzoat, beim Behandeln eines Gemenges von Resorcindibenzoat mit 2 Mol. Benzoylchlorid und etwas Chlorzink bei 100—120°. Je höher die Temperatur ist, um so mehr entsteht von dem Ester des Dibenzoresorcins (DÖBNER, *A.* 210, 256). Man kocht das Rohprodukt mit Wasser aus, verseift es durch alkoholisches Kali, fällt die Lösung mit CO_2 und entzieht dem Niederschlage, durch CS_2, die Oxyketone. Diese werden dann durch Alkohol getrennt, in welchem Benzoresorcin viel leichter löslich ist. Bei einige Minuten langem Erhitzen auf 160° von (1 Thl.) Resorcin, (1½ Thl.) Benzoësäure und (1½ Thl.) $ZnCl_2$ (KOMAROWSKI, KOSTANECKI, *B.* 27, 1997). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 144°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in kaltem Benzol. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schmutzig braunrothe Färbung. Liefert, bei 24stündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Acetyl-β-Phenylumbelliferon $C_{17}H_{12}O_4$. Beim Methyliren entstehen Benzomethylresorcin und Benzomethylresorcinmethyläther.

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_{13}H_8O_3(C_7H_5O)_2$. Grofse Prismen (aus Eisessig und Alkohol). Schmelzp.: 141° (DÖBNER). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

i. Benzohydrochinon $C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Man leitet in die heifse Lösung der Verbindungen von Benzohydrochinon mit Chinon (s. d.) in verd. Alkohol SO_2 ein (KLINGER, STANDKE, *B.* 24, 1343). — Lange, gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dibenzoat $C_{27}H_{18}O_5 = C_6H_5.CO.C_6H_3(O.C_7H_5O)_2$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118° (KLINGER, STANDKE, *B.* 24, 1343). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether und Benzol.

Bis-o-Chlorphenylolmethanon $C_{13}H_8Cl_2O_3 = CO(C_6H_3Cl.OH)_2$. **Dimethyläther** $C_{15}H_{12}Cl_2O_3 = CO(C_6H_3Cl.OCH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $CS(C_6H_3Cl.OCH_3)_2$ mit alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, *B.* 28, 2873). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 183—184°.

Diäthyläther $C_{17}H_{16}Cl_2O_3 = CO(C_6H_3Cl.OC_2H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 122—123° (GATTERMANN).

Bis-o-Bromphenylolmethanondimethyläther $C_{15}H_{12}Br_2O_3 = CO(C_6H_3Br.OCH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $CS(C_6H_3Br.OCH_3)$ mit alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, *B.* 28, 2873). — Nadeln. Schmelzp.: 180—181°.

Dioxybenzoylbenzolsulfonsäure $C_{13}H_{10}SO_6 + 3H_2O = (OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.SO_3H + 3H_2O$. *B.* Das saure Ammoniaksalz entsteht bei 7stündigem Erhitzen auf 178 bis 185° von 1 Thl. saurem o-sulfobenzoësaurem Ammoniak mit 1,2 Thln. Resorcin (REMSEN, HAYES, *Am.* 9, 373; REMSEN, LINN, *Am.* 11, 76; FAHLBERG, BARGE, *B.* 22, 762; BLACKSHEAR, *Am.* 14, 455). Man kocht das gebildete Ammoniaksalz mit PbO (und Wasser) und zerlegt das gebildete unlösliche Bleisalz durch H_2S. — Krystalle. Aeufserst löslich in Wasser, kaum löslich in Aether. Zerfällt bei 185° in o-Sulfobenzoësäure und Sulfonfluoresceïn $C_{19}H_{12}SO_6$. Beim Kochen mit konc. HNO_3 entstehen Trinitroresorcin und o-Sulfobenzoësäure.

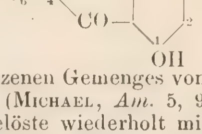
Salze: BLACKSHEAR. — $NH_4.C_{13}H_9SO_6 + 1^1/_2H_2O$ (R., L.). Dünne Blätter. Löslich in 5—6 Thln. kalten Wassers. Wird von konc. HCl bei 200° zerlegt in NH_4Cl, Resorcin und o-Sulfobenzoësäure. — $K_3.C_{13}H_7SO_6$ (F., B.). — $Ca(C_{13}H_9SO_6)_2 + 4H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grofse, hellgelbe, monokline Tafeln (R., L.). — $Pb.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Rhomboëdrische Krystalle. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Sulfonfluoresceïn $C_{19}H_{12}SO_6 + H_2O$. *B.* Bei 2—$2^1/_2$stündigem Erhitzen von Dioxybenzoylbenzolsulfonsäure auf 160—180° (REMSEN, LINN, *Am.* 11, 78; BLACKSHEAR, *Am.* 14, 471). $2C_{13}H_{10}SO_6 = C_{19}H_{12}SO_6 + o\text{-}SO_3H.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. — Gelbe Flocken, die rasch braunroth werden. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht (mit intensiver Fluorescenz) in Alkalien.

Dibromsulfonfluoresceïn $C_{19}H_{10}Br_2SO_6 + H_2O$. *B.* Durch Abdampfen einer gemischten Lösung von Sulfonfluoresceïn und Brom in Eisessig (REMSEN, HAYES, *Am.* 9, 377; WHITE, *Am.* 17, 547). — Gelbe Kryställchen. Die Lösung in Alkalien fluorescirt grau.

Trioxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_4$. a. 2,2¹,4¹-Trioxybenzophenon, Salicylresorcin $OH.C_6H_4.CO.C_6H_3(OH)_2$. *D.* Durch Erhitzen von 8 Thln. Salicylsäure mit 15 Thln. Resorcin auf 195—200° (MICHAEL, *Am.* 5, 89). — Glänzende, blassgelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 133—134°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol. Unlöslich in kalter, verdünnter Sodalösung; löst sich darin beim Erwärmen und wird durch CO_2 wieder ausgefällt. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert, zerfällt aber, beim Schmelzen mit Kali oder durch Erwärmen mit Schwefelsäure (2 Mol. H_2SO_4, 1 Mol. H_2O auf 150°), in Resorcin und Salicylsäure. Zerfällt, beim Kochen mit NH_3, in Salicylsäureamid und Resorcin (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 323). Geht, beim Schmelzen mit $ZnCl_2$, in 1-Oxyxanthon $C_{13}H_8O_3$ über.

Anhydrid, Salicylresorcinäther, Oxyxanthon $C_{13}H_8O_3 = C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_3(OH)$.

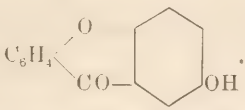
a. 1-Oxyxanthon  . *B.* Bei zweistündigem Erhitzen eines vorher zusammen geschmolzenen Gemenges von 20 g Resorcin und 20 g Salicylsäure mit 15 g $ZnCl_2$ bis zum Schmelzen (MICHAEL, *Am.* 5, 91). Die Schmelze wird in $^1/_4$ l heifsen Wassers gebracht, das Ungelöste wiederholt mit verdünnter, kalter Natronlauge behandelt, dann mit HCl zerlegt und aus Alkohol umkrystallisirt. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit β-Resorcylsäure und Essigsäureanhydrid (GRAEBE, *A.* 254, 290). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146—147°. Wenig löslich in siedendem Wasser. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Resorcin und Salicylsäure. Beim vorsichtigen Schmelzen mit Natron bei 250—270° entsteht zunächst Salicylresorcin. Verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Methylendiphenylenoxyd gebildet. — $Na.C_{13}H_7O_3$ (bei 100°). Blassgelbe Nadeln, erhalten durch Eingiefsen einer alkoholischen Lösung des Anhydrides in überschüssige, wässerige Natronlauge; fast unlöslich in Wasser. Wendet man, statt der Natronlauge, eine Lösung

von Natriummethylat $CH_3O.Na$ in Alkohol an, so resultirt das Salz $Na.C_{13}H_7O_3 + Na.OH$ (bei 100°), in citronengelben Nadeln. Dasselbe giebt an Wasser oder viel Alkohol einen Theil des Natrons ab.

Acetat $C_{15}H_{10}O_4 = C_{13}H_7O_3.C_2H_3O$. *D.* Aus 1-Oxyxanthon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MICHAEL). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167 bis 168°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Benzoat $C_{20}H_{12}O_4 = C_{13}H_7O_3.C_7H_5O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 206,5° (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1996).

Dibrom-1-Oxyanthon $C_{13}H_6Br_2O_3$. *B.* Aus 1-Oxyanthon, gelöst in Eisessig, und Brom (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1994). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 222°.

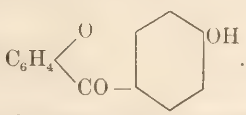
b. 2-Oxyxanthon  . *B.* Bei der Destillation eines Gemenges aus Salicylsäure und Hydrochinon mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, RUTISHAUSER, *B.* 25, 1648). — Glänzende, gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 231°.

Methyläther $C_{14}H_{10}O_3 = C_{13}H_7O_3.CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131,5° (DREHER, KOSTANECKI, *B.* 26, 77).

Acetylderivat $C_{15}H_{10}O_4 = C_{13}H_7O_3.C_2H_3O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 161° (KOSTANECKI, RUTISHAUSER).

Benzoat $C_{20}H_{12}O_4 = C_{13}H_7O_3.C_7H_5O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151° (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1996).

Dibrom-2-Oxyxanthon $C_{13}H_6Br_2O_3$. Nadeln. Schmelzp.: 207° (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1994).

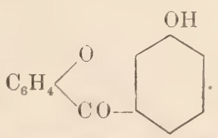
c. 3(β-)Oxyxanthon  . *B.* Entsteht, in sehr geringer Menge, bei der Darstellung von 1-Oxyxanthon (KOSTANECKI, NESSLER, *B.* 24, 3981). — Nadeln. Schmelzp.: 242°. Leicht löslich in Natronlauge. Bei der Destillation über Zinkstaub entsteht Methylendiphenylenoxyd $C_{13}H_{10}O$.

Methyläther $C_{14}H_{10}O_3 = C_{13}H_7O_3.CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128,5° (DREHER, KOSTANECKI, *B.* 26, 77).

Acetylderivat $C_{15}H_{10}O_4 = C_{13}H_7O_3.C_2H_3O$. Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 157—158° (KOSTANECKI, RUTISHAUSER, *B.* 25, 1651).

Benzoat $C_{20}H_{12}O_4 = C_{13}H_7O_3.C_7H_5O$. Nädelchen. Schmelzp.: 147° (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1996.

Dibrom-3-Oxyxanthon $C_{16}H_6Br_2O_3$. Nadeln. Schmelzp.: 269—272° (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1994).

d. 4-Oxyxanthon  . *B.* Bei der Destillation eines Gemenges aus Salicylsäure und Brenzkatechin mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, RUTISHAUSER, *B.* 25, 1649). — Nädelchen (aus verd Alkohol). Schmelzp.: 224°. Sublimirt sehr leicht.

Methyläther $C_{14}H_{10}O_3 = C_{13}H_7O_3.CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165° (DREHER, KOSTANECKI, *B.* 26, 77).

Acetylderivat $C_{15}H_{10}O_4 = C_{13}H_7O_3.C_2H_3O$. Mikroskopische Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 137—138° (KOSTANECKI, RUTISHAUSER).

Benzoat $C_{20}H_{12}O_4 = C_{13}H_7O_3.C_7H_5O$. Nadeln. Schmelzp.: 172° (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1996).

Dibrom-4-Oxyxanthon $C_{13}H_6Br_2O_3$. Nadeln. Schmelzp.: 274—276° (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1994).

b. 2,3,4 oder 3,4,5-Trioxybenzophenon, Alizaringelb *A* $(OH)_3.C_6H_2.CO.C_6H_5 + H_2O$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoësäure mit Pyrogallol und $ZnCl_2$ auf 145°

(GRAEBE, EICHENGRÜN, *B.* 23 [2], 43; *A.* 269, 297). — *D.* Man trägt allmählich 2 Thle. Benzotrichlorid in eine kochende Lösung von 1 Thl. Pyrogallol in 2 Thln. Alkohol (von 99 %) ein, gießt dann in 150 Thle. kochenden Wassers und filtrirt (*B.* 24 [2] 378). — Gelbe Nadeln. Schmilzt, nach dem Entwässern, bei 140—141°. Wenig löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Wird, aus der Lösung in Soda, durch CO_2 gefällt. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird 1 Mol. Benzoësäure abgespalten. Färbt gebeizte Zeuge gelb. — $Na.C_{13}H_9O_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — K.Ā. — $Pb.A_2$. Hellgelber Niederschlag.

Methyläther $C_{14}H_{12}O_4 = C_{13}H_9O_4.CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz und CH_3J bei 120° (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 301). — Schwefelgelbe Krystalle. Schmelzp.: 165°. Sehr wenig löslich in Benzol.

Dimethyläther $C_{15}H_{14}O_4 = C_{13}H_8O_4(CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt 2,5 g des Natriumsalzes mit 1 g Na_2CO_3 und 5 g CH_3J auf 160° (GR., E.). — Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Soda.

Triacetat $C_{19}H_{16}O_7 = C_{13}H_7O(OC_2H_3O)_3$. Blättchen. Schmelzp.: 117° (GRAEBE, EICHENGRÜN). Unlöslich in Aether und Ligroïn.

Dimethylätheracetat $C_{17}H_{16}O_5 = (CH_3O)_2.C_{13}H_7O.C_2H_3O_2$. Prismen. Schmelzp.: 98° (GR., E.).

Triacetat des Oxims $C_{19}H_{17}NO_7 = (C_2H_3O_2)_3.C_6H_2.C(N.OH).C_6H_5$. Nädelchen. Schmelzp.: 135° (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 303).

Bromtrioxybenzophenon $C_{13}H_9BrO_4 = (OH)_3.C_6HBr.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Brom (gelöst in Eisessig) in eine Lösung von Trioxybenzophenon in $CHCl_3$ (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 306). — Citronengelbe Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in Benzol. Wird von $KMnO_4$ leicht zu Benzoësäure oxydirt.

Nitrotrioxybenzophenon $C_{13}H_9NO_6 = (OH)_3.C_6H(NO_2).CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Trioxybenzophenon mit HNO_3 (von 20 %) (GRAEBE, EICHENGRÜN). — Schmelzpunkt: 123°.

Dinitrotrioxybenzophenon $C_{13}H_8N_2O_8$. *B.* Beim Eintragen von Trioxybenzophenon in HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (GR., E.). — Schmilzt bei 133° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol.

Trinitrooxybenzophenon $C_{13}H_7N_3O_{10}$. *B.* Aus Trioxybenzophenon und konc. HNO_3 (GR., E.). — Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol.

c. **2,4,4¹-Trioxybenzophenon** $(OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.OH + 2H_2O$. *B.* Bei kurzem Erhitzen auf 160° von p-Oxybenzoësäure mit Resorcin und $ZnCl_2$ (KOMAROWSKI, KOSTANECKI, *B.* 27, 1999). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 200—201°.

(4¹-)Methyläther $C_{14}H_{12}O_4 = C_{13}H_9O_4.CH_3$. *B.* Aus Anissäure, Resorcin und $ZnCl_2$ bei 160° (KOMAROWSKI, KOSTANECKI). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 165°.

d. **2,4,6-Trioxybenzophenon** $(OH)_3.C_6H_2.CO.C_6H_5$.

Cotoïn $C_{14}H_{12}O_4 = CH_3O.C_6H_2(OH)_2.CO.C_6H_5$. *V.* In der echten Cotorinde (JOBST, HESSE, *A.* 199, 17). — *D.* Echte Cotorinde wird mit kaltem Aether erschöpft, der Aether gröfstentheils abdestillirt und der Rückstand mit Ligroïn vermischt. Man giefst vom gefällten Harze ab und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. Das ausgeschiedene Cotoïn krystallisirt man aus Wasser um. Das im Harze befindliche Cotoïn zieht man, durch Kochen mit Kalkmilch und Fällen der Lösung mit Essigsäure, aus. — Blassgelbe, gekrümmte Prismen (aus Wasser); gröfsere schwefelgelbe Tafeln werden aus Alkohol oder $CHCl_3$ erhalten. Schmelzp: 130—131°. Nicht flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Aceton, unlöslich in Ligroïn. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien; wird aus den Lösungen durch CO_2 allmählich ausgefällt. Inaktiv. Reducirt, in der Kälte, Silberlösung und beim Erwärmen FEHLING'sche Lösung. Eisenchlorid erzeugt in der verdünnten, wässerigen Lösung eine braunschwarze Färbung und in der koncentrirten Lösung einen schwarzbraunen Niederschlag; in der alkoholischen Lösung eine tiefbraunrothe Färbung. Beim Erwärmen mit konc. H_2SO_4 entstehen Phloroglucin und Benzoësäure. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen Cotoïndiacetat und das Acetat des Methyl-m-Dioxy-β-Phenylcumarins. — Der Staub erregt Niesen. — $Pb_2.C_{14}H_8O_4$. Gelber, amorpher Niederschlag. Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Cotoïnlösung mit Bleizucker erhalten.

Verbindung mit Phenylcumalin $C_{14}H_{12}O_4 + C_{11}H_8O_2$. *V.* In der Cotorinde (JOBST, HESSE, *A.* 199, 29; HESSE, *A.* 282, 195). — *B.* Aus Phenylcumalin (Bd. II, S. 1679) und Cotoïn (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 28, 1553). — Glänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Alkalien.

Diacetylcotoïn $C_{18}H_{16}O_6 = CH_3O.C_6H_2(O.C_2H_3O)_2.CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Methyldioxyphenylcumarin (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 27, 411, 1627), beim Kochen von Cotoïn mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (JOBST, HESSE). — Trikline (NEGRI, *B.* 27, 413) Krystalle. Schmelzp.: 91—92°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, schwerer in kaltem Alkohol.

Benzoylcotoïn $C_{21}H_{16}O_5 = CH_3O.C_6H_2(CO.C_6H_5).(OH).OC_7H_5O$. *B.* Aus Cotoïn und (2 Mol.) Benzoësäureanhydrid bei 85° (HESSE, *A.* 282, 193). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—112°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Dibenzoylcotoïn $C_{28}H_{20}O_6 = CH_3O.C_6H_2(CO.C_6H_5).(OC_7H_5O)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135° (H., *A.* 282, 194). Schwer löslich in Aether.

Dibromcotoïn $C_{14}H_{20}Br_2O_4$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine Chloroformlösung von Cotoïn (JOBST, HESSE; CIAMICIAN, SILBER, *B.* 27, 415). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid intensiv dunkelbraun gefärbt.

Cotoïnoxim $C_{14}H_{13}NO_4 = CH_3O.C_6H_2(OH)_2.C(N.OH).C_6H_5$. Glänzende Blättchen (aus Essigäther und Ligroïn). Unlöslich in Ligroïn (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 27, 416).

Benzoylphloroglucindimethyläther, Hydrocotoïn, Benzocotoïn $C_{15}H_{14}O_4 = OH.C_6H_2(CO.C_6H_5).(OCH_3)_2$. *V.* In der Cotorinde (JOBST, HESSE, *A.* 199, 57). Bleibt in der harzigen Mutterlauge von der Darstellung des Oxyleucotins, Methylhydrocotoïns u. s. w. Wird der harzigen Masse durch verdünnte Natronlauge entzogen. Man fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Blassgelbe, grofse Prismen oder lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 98°. Wenig löslich in Ligroïn, leicht in Aether und besonders in Aceton und $CHCl_3$. Löst sich in verdünnter Natronlauge, aber nicht in koncentrirter. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung. Bleizucker erzeugt in der ammoniakalischen Lösung einen gelben, amorphen Niederschlag. PCl_5 erzeugt Benzotrichlorid, den Dimethyläther $C_6HCl_3(OCH_3)_2$ und Benzoylchlorid. Beim Schmelzen mit Kali wird Benzoësäure, neben wenig Hydrocoton, gebildet. Auch beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140° entsteht Benzoësäure.

Acetylhydrocotoïn $C_{17}H_{16}O_5 = C_{15}H_{13}(C_2H_3O)O_4$. *D.* Aus Hydrocotoïn und Essigsäureanhydrid bei 150° (J., H.). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, wenig in Eisessig, fast gar nicht in Ligroïn.

Benzoylhydrocotoïn $C_{22}H_{18}O_5 = C_6H_5.CO.C_6H_2(OCH_3)_2.OC_7H_5O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113° (HESSE, *A.* 282, 195). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bromhydrocotoïn $C_{15}H_{13}BrO_4$. *D.* Durch Bromiren von Hydrocotoïn in der Kälte (J., H.). — Blassgelbe Nadeln und körnige, monokline Krystalle. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Aether, leichter in $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraunroth gefärbt.

Acetylbromhydrocotoïn $C_{17}H_{15}BrO_5 = C_2H_3O_2.C_6HBr(OCH_3)_2.CO.C_6H_5$. *D.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Acetylhydrocotoïn mit Brom (J., H.). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol, fast gar nicht in Ligroïn.

Dibromhydrocotoïn $C_{15}H_{12}Br_2O_4 = C_6H_5.CO.C_6Br_2(OCH_3)_2.OH$. *D.* Durch Bromiren von Hydrocotoïn in gelinder Wärme (J., H.). — Schwefelgelbe, sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether, Eisessig und in heifsem Alkohol, wenig in Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid dunkelbraunroth gefärbt.

Methylhydrocotoïn, Benzoylphloroglucintrimethyläther $C_{16}H_{16}O_4 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CO.C_6H_5$. *V.* In der Paracotorinde (JOBST, HESSE, *A.* 199, 53; CIAMICIAN, SILBER, *B.* 26, 799). — *B.* Aus Hydrocotoïn mit KOH, CH_3J und Holzgeist (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 24, 300; 25, 1120). Durch Erwärmen von 3 g Phloroglucintrimethyläther mit 2,5 g Benzoylchlorid, 2 g Chlorzink und 30 ccm Benzol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 27, 1497). — Monokline (NEGRI, *G.* 23 [1] 474) Krystalle, doch wurden auch (wenig) trimetrische (NEGRI, *B.* 27, 1498) Krystalle beobachtet. Schmelzp.: 115°. Destillirt nahezu unverändert. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol und in $CHCl_3$, leicht in Aether und Aceton, fast gar nicht in Ligroïn, sehr wenig in kaltem Eisessig, leicht in heifsem. Beim Erhitzen mit Kali (+ Holzgeist) auf 140° entstehen Veratroylphloroglucintrimethyläther und Vanilloylphloroglucintrimethyläther. PCl_5 erzeugt Benzotrichlorid, Benzoylchlorid, Trichlorophloroglucin-Trimethyläther und Dichlormethylhydrocotoïn. Liefert, beim Schmelzen mit Kali,

Benzoësäure und Phloroglucintrimethyläther. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140° wird Benzoësäure abgespalten. Wird von überschüssigem Brom in Tribromphloroglucintrimethyläther und Benzoylbromid zerlegt.

i-Benzoylhydrocoton $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_2(OCH_3)_3$. *V.* In der Paracotorinde (HESSE, *A.* 276, 340). — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol. Wird, durch Schmelzen mit Kali, sehr schwer zersetzt in Benzoësäure und Phloroglucintrimethyläther.

Dichlormethylhydrocotoïn $C_{16}H_{14}Cl_2O_4 = C_6H_5.CO.C_6Cl_2(OCH_3)_3$ (?). *B.* Entsteht, neben dem Aether $C_6Cl_3(OCH_3)_3$ und Benzotrichlorid, bei gelindem Erwärmen von (8 g) Methylhydrocotoïn mit (50 g) PCl_5 (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 24, 2980). Man destillirt das Produkt im Dampfstrom und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81—82°.

Brommethylhydrocotoïn $C_{16}H_{15}BrO_4$. *D.* Durch Bromiren von Methylhydrocotoïn in der Kälte (JOBST, HESSE). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, Aceton und Aether, schwer in der Kälte; mäfsig löslich in $CHCl_3$ und Eisessig.

Dibrommethylhydrocotoïn $C_{16}H_{14}Br_2O_4$. *D.* Durch Bromiren von Methylhydrocotoïn in der Wärme (J., H.). — Grofse oktaëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 84°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol, wenig in kaltem.

e. 2,3,2¹-Trioxybenzophenon $(OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.OH$. **Anhydrid** $C_{13}H_8O_3$ = 4-Oxyxanthon s. S. 201.

f. 2,4,2¹-Trioxybenzophenon $(OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.OH$. **Anhydrid** $C_{13}H_8O_3$ = 3-Oxyxanthon s. S. 201.

g. 2,5,2¹-Trioxybenzophenon $(OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.OH$. **Anhydrid** $C_{13}H_8O_3$ = 2-Oxyxanthon s. S. 201.

Tetraoxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_5$. a 2,3,4,2¹-Tetraoxybenzophenon $(OH)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.OH + H_2O$. *B.* In ein geschmolzenes Gemenge von 1 Thl. Salicylsäure und 1 Thl. Pyrogallol trägt man allmählich 3 Thle. $ZnCl_2$ ein und erhitzt noch 3 Stunden lang auf 145° (*B.* 23 [2] 44; GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 307). — Grünlichgelbe Blättchen. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 149°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroïn. Sublimirbar. Beim Erhitzen auf 200—240° entsteht etwas 3,4-Dioxyxanthon. Wird von warmem Vitriolöl in Salicylsäure und Pyrogallolschwefelsäure zerlegt. — $Na.C_{13}H_9O_5 + H_2O$. Schwefelgelbe Kryställchen.

Tetracetylderivat $C_{21}H_{18}O_9 = C_{13}H_6O(C_2H_3O_2)_4$. Schuppen. Schmelzp.: 118° (GR., E.).

Bromtetraoxybenzophenon $C_{13}H_9BrO_5$. Schwefelgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 200° (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 311).

3,4-Dioxyxanthon $C_{13}H_8O_4 + 3H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(OH)_2 + 3H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von 2,3,4,2¹-Tetraoxybenzophenon mit Wasser auf 180—220° (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 310; *B.* 24, 969). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol.) Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 240°.

Bromdioxyxanthon $C_{13}H_7BrO_4$. *B.* Beim Aufkochen einer eisessigsauren Lösung von 2,3,4,2¹-Tetraoyxbenzophenon mit (1 Mol.) Brom (GR., E., *A.* 269, 312). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360°.

Tribromdioxyxanthon $C_{13}H_5Br_3O_4$. *B.* Bei längerem Kochen von 2,3,4,2¹-Tetraoxybenzophenon (gelöst in Eisessig) mit überschüssigem Brom (GR., E.). — Schmilzt nicht bei 360°.

Diacetylderivat $C_{17}H_{12}O_6 = C_{13}H_6O_2(C_2H_3O_2)_2$. Schmelzp.: 161° (GR., E.).

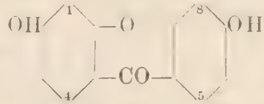
b. 2,4,6,2¹,-Tetraoxybenzophenon $(OH)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.OH$. **1,3-Dioxyxanthon** $C_{13}H_8O_4$. *B.* Entsteht neben Oxydixanthon $C_{20}H_{10}O_5$, bei der Destillation von Phloroglucin mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, NESSLER, *B.* 24, 1896, 3981). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 247°.

Methyläther $C_{14}H_{10}O_4 = C_{13}H_7O_3.OCH_3$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 145° (DREHER, KOSTANECKI, *B.* 26, 78). Schwer löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{17}H_{12}O_6 = C_{13}H_6O_2(O.C_2H_3O)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 144° (KOSTANECKI, NESSLER, *B.* 24, 3981).

Dibrom-1,3-Dioxyxanthon $C_{13}H_6Br_2O_4$. Nadeln. Schmelzp.: 245° (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1995).

c. 2,4,2[1],4[1]-Tetraoxybenzophenon, Isoeuxanthonsäure $C_{13}H_{10}O_5 + H_2O$ = $(OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_3(OH)_2 + H_2O$. *B.* Beim Schmelzen von Isoeuxanthon mit Kali (Graebe, *A.* 254, 302). — Schmilzt gegen 200°, dabei in Wasser und Isoeuxanthon zerfallend. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Isoeuxanthon . *B.* Beim Destilliren von 1 Thl. wasserfreier β-Resorcylsäure $C_7H_8O_4$ mit $1^1/_2$ Thln. Essigsäureanhydrid (Kostanecki, *B.* 18, 1986). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 243°. Leicht löslich in Alkohol; die Lösung wird durch $FeCl_3$ graugrün gefärbt. Geht, durch Schmelzen mit Kali, in Isoeuxanthonsäure über.

Diacetylderivat $C_{17}H_{12}O_6 = C_{13}H_6O_2(C_2H_3O_2)_2$. Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 124—130° (Graebe, *A.* 254, 302).

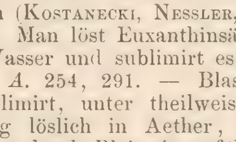
3, 6-Dioxyxanthon $OH.C_6H_3\langle{O \atop CO}\rangle C_6H_3.OH$. **Diäthyläther** $C_{17}H_{16}O_4 = C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Destilliren von 4-Aethyläther-2-4-Dioxybenzoësäure mit Essigsäureanhydrid (Perkin, *Soc.* 67, 996). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°.

d. 2,4,3[1],4[1]-Tetraoxybenzophenon $(OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_3(OH)_2 + 2H_2O$. *B.* Aus Protokatechusäure, Resorcin und $ZnCl_2$ bei 160° (Komarowski, Kostanecki, *B.* 27, 2000). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 201—202°.

e. Euxanthonsäure, 2,6,2[1],5[1]-Tetraoxybenzophenon $CO[C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Entsteht, neben Hydrochinon, beim Erhitzen von (1 Thl.) Euxanthon mit (3 Thln.) Kali (Baeyer, *A.* 155, 259; Graebe, *A.* 254, 300). — Krystallisirt aus heifsem Wasser, beim Abkühlen, in gelben Warzen, beim Abdampfen in langen, gelben Nadeln. Schmilzt bei 200—202°, dabei in Wasser und Euxanthon zerfallend; dieselbe Umwandlung erfolgt beim Kochen der Säure mit ammoniakhaltigem Wasser. In Wasser viel leichter löslich als Euxanthon. Die gelbe Lösung in Kali wird an der Luft rasch dunkel. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Liefert mit Hydroxylamin das Derivat $C_{13}H_9NO_4$ (s. S. 206). — $Pb_2.C_{13}H_6O_5$. Röthlichgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleiessig.

Teträthyläther $C_{21}H_{26}O_5 = C_{13}H_6O(OC_2H_5)_4$. Blättchen oder flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93—95° (Herzig, *M.* 13, 414). Schwer löslich in Alkohol.

Tetracetylderivat $C_{21}H_{18}O_9 = C_{13}H_6O(O.C_2H_3O)_4$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 118—119° (Herzig).

Euxanthon $C_{13}H_8O_4$ = . *B.* Beim Erhitzen von Euxanthinsäure (Stenhouse, *A.* 51, 325) oder euxanthinsauren Salzen; beim Lösen von Euxanthinsäure in Vitriolöl oder beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Euxanthinsäure in absolutem Alkohol (Erdmann, *J. pr.* 33, 205). Beim Kochen von Hydrochinoncarbonsäure mit β-Resorcylsäure oder Resorcin (Kostanecki, Nessler, *B.* 24, 3983) und Essigsäureanhydrid (Graebe, *A.* 254, 298). — *D.* Man löst Euxanthinsäure in Vitriolöl, wäscht das sich ausscheidende Euxanthon mit Wasser und sublimirt es (Baeyer, *A.* 155, 259). Darstellung aus Jaune indien: Graebe, *A.* 254, 291. — Blassgelbe, breite Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 240° (kor.). Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung, in langen Krystallen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in siedendem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird nur durch Bleiessig gefällt. Löslich in Aetzkali und in koncentrirtem Ammoniak. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Euxanthonsäure und schliefslich Resorcin und Hydrochinon. Mit HNO_3 entsteht erst Trinitroeuxanthon und dann Trinitroresorcin. Wird von Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam und nachheriges Ansäuern fällt ein amorpher, schwarzvioletter Körper $C_{26}H_{18}O_7$ aus (Mann, Tollens, *A.* 290, 159; vgl. (Wichelhaus, Salzmann, *B.* 10, 1398). — Euxanthon verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin (Spiegler, *B.* 17, 808). Beim Erhitzen von Euxanthon mit Zinkstaub werden Benzol, Phenol, etwas Biphenyl (?) und Methylendiphenylenoxyd $CH_2(C_6H_4)_2O$ (s. Bd. II, S. 991) gebildet. — Salze: Mann, Tollens, *A.* 259, 159. — $Na_2.C_{13}H_6O_4$ (bei 100°). Krystallinisch. — $K_2.\bar{A}$. — $Mg.C_{13}H_6O_4$. Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Graebe, Ebrard, *B.* 15, 1678). — $Ca.\bar{A}$ (bei 115°). Niederschlag. — $Ba.\bar{A}$. Rother Niederschlag.

7-Methyläther $C_{14}H_{10}O_4 = OH.C_{13}H_6O_2.OCH_3$. *B.* Beim Methyliren von Euxanthon (KOSTANECKI, *B.* 27, 1992). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°.

Dimethyläther $C_{15}H_{12}O_4 = C_{13}H_6O_2(OCH_3)_2$. *D.* Aus Euxanthon, KOH, CH_3J und Holzgeist (GRAEBE, EBRARD). — Blassgelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, sehr leicht in heifsem Alkohol.

Monoäthyläther $C_{15}H_{12}O_4 = C_{13}H_7O_4.C_2H_5$. a. *α*-Derivat. Aus Euxanthon, alkoholischem KOH und C_2H_5J; aus dem Diäthyläther und alkoholischem KOH bei 140° (HERZIG, *M.* 12, 163). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Unlöslich in wässeriger Kalilauge.

b. *β*-Derivat. *B.* Durch Erhitzen des Diäthyläthers (1 Thl.) mit (20 Thln.) Vitriolöl auf 100° (HERZIG, *M.* 12, 167). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 223—225°. Löslich in verd. Kalilauge.

Diäthyläther $C_{17}H_{16}O_4 = C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)_2$. Lange Säulen (aus $CHCl_3$). Schmelzpunkt: 126° (GR., EBR.).

Aethylätheracetat $C_{17}H_{14}O_4 = C_2H_3O_2.C_{13}H_6O.OC_2H_5$. a. *α*-Derivat. *B.* Aus dem *α*-Aethyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180—182°.

b. *β*-Derivat. *B.* Aus dem *β*-Aethyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, *M.* 13, 419). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164—166°. Schwer löslich in Alkohol.

Diacetyleuxanthon $C_{17}H_{12}O_6 = C_{13}H_6O_4(C_2H_3O)_2$. *D.* Durch Kochen von Euxanthon mit Essigsäureanhydrid (WICHELHAUS, SALZMANN). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 185°. Wenig löslich in Aether, löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol.

Dibenzoat $C_{27}H_{16}O_6 = C_{13}H_6O_2(C_7H_5O_2)_2$. Braungelbe Kryställchen (aus Anilin). Schmelzp.: 214° (GR., EBR.). Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; leicht löslich in siedendem Anilin.

Oxim $C_{13}H_9NO_4$. *B.* Aus Euxanthonsäure, $NH_3O.HCl$ und Soda (HERZIG, *M.* 13, 417). — Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 233—235°. Fast unlöslich in Wasser.

Dichloreuxanthon $C_{13}H_6Cl_2O_4$. *D.* Durch Auflösen von Dichloreuxanthinsäure in Vitriolöl (ERDMANN, *J. pr.* 37, 397). — Gelbes Pulver.

Dibromeuxanthon $C_{13}H_6Br_2O_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 280° (KÖNIG, KOSTANECKI, *B.* 27, 1995).

Methyläther $C_{14}H_8Br_2O_4 = C_{13}H_5Br_2O_4.CH_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 196° (KÖNIG, KOSTANECKI).

Aethyläther $C_{15}H_{10}Br_2O_4 = C_{13}H_5Br_2O_4.C_2H_5$. Feine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 205—207° (HERZIG, *M.* 16, 319).

Aethylätheracetat $C_{17}H_{12}Br_2O_5 = C_2H_3O_2.C_{13}H_4Br_2O_3.C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Aethyläthers $C_{13}H_5Br_2O_4.C_2H_5$ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG). — Nadeln (und Blättchen) (aus Alkohol). Schmelzp.: 180—190°.

Trinitroeuxanthon $C_{13}H_5(NO_2)_3O_4$. *D.* Man erwärmt Euxanthon mit Salpetersäure, bis stürmische Einwirkung erfolgt, entfernt dann das Feuer und bindet das ausgeschiedene Trinitroeuxanthon an NH_3 (ERDMANN). — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Wird von Salpetersäure in Trinitroresorcin übergeführt. Die Alkalisalze werden nicht durch überschüssiges Alkalicarbonat gefällt. — Das Ammoniaksalz $NH_4.C_{13}H_4(NO_2)_3O_4$ bildet schwarzrothe Körner.

1,6-Dioxyxanthon. *B.* Aus Resorcylsäure und Resorcin (KOSTANECKI, *B.* 27, 1991). — Liefert ein in gelben Nädelchen krystallisirendes Tetrabromderivat vom Schmelzpunkt 280° (KOSTANECKI, KÖNIG, *B.* 27, 1996).

6-Methyläther $C_{14}H_{10}O_4 = OH.C_{13}H_6O_2.OCH_3$. *B.* Durch Methyliren von 1,6-Dioxyxanthon (KOSTANECKI). — Ledergelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143—144°.

Acetylderivat $C_{16}H_{12}O_5 = C_{14}H_9O_4.C_2H_3O$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 150° (KOSTANECKI).

β-Isoxanthon, β-Dioxycarbonyldiphenylenoxyd $C_{13}H_8O_4 = C_{13}H_6(OH)_2O_2$. *B.* Beim Erhitzen von *β*-Diaminocarbonyldiphenylenoxyd mit verdünnter Salzsäure auf 220 bis 260° (GRAEBE, *B.* 16, 863). — Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 330°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien.

Diacetylderivat. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175° (GRAEBE, *A.* 254, 301).

Pentaoxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_6$.

a. 2,4,6-Phentriolmethanonphenyldiol(3[1],4[1]), Maklurin, Moringerbsäure, Protokatechuphloroglucin $(OH)_3.C_6H_2.CO.C_6H_3(OH)_2 + H_2O$. *V.* Im Gelbholze (Morustinctoria *L.* = Maclura aurantiaca *Nutt.* — Cuba, Jamaica, Portorico). Das geraspelte Gelbholz wird 2—3 Mal mit Wasser ausgekocht, die Auszüge bis auf die Hälfte vom Gewicht des angewandten Holzes verdampft und stehen gelassen. Es scheiden sich Morin und Morinkalk aus. Das Filtrat dampft man ein und setzt HCl hinzu. Dadurch fällt Maklurin aus (Hlasiwetz, Pfaundler, *A.* 127, 352). — Löwe (*Fr.* 14, 118) schüttelt das Filtrat vom Morinniederschlag mit Essigäther aus, verdunstet den Essigäther, löst den Rückstand in kaltem Wasser und fällt die Lösung durch festes Kochsalz. Hierbei scheidet sich zunächst eine braune, amorphe Gerbsäure $C_{15}H_{12}O_7$ ab und später Maklurin. — Benedikt (*A.* 185, 114) empfiehlt, die schlammigen Bodensätze, welche sich gelegentlich der Darstellung von Gelbholzextrakt im Grofsen bilden, mit verdünnter Salzsäure anzurühren und dann wiederholt aus heifsem Wasser umzukrystallisiren. — Die Ablagerungen in der Mitte der Blöcke von Gelbholz bestehen gröfstentheils aus Maklurin. Man braucht sie nur wiederholt aus salzsäurehaltigem Wasser umzukrystallisiren (Wagner, *J.* 1850, 529). Man reinigt das Maklurin durch Lösen in Aether und dann durch Umkrystallisiren aus Essigsäure (von 50%) und hierauf aus Wasser. — Hellgelbes Krystallpulver. Verliert bei 130° das Krystalwasser, schmilzt bei 200° (W.) und zersetzt sich oberhalb 270° unter Bildung von CO_2 und Brenzkatechin. 1 Thl. löst sich in 190 Thln. Wasser von 14° (B.); leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenoxydullösung einen grünschwarzen Niederschlag. Wird durch Alkaloide, Leimlösung und Albuminate gefällt; kann aber nicht zum Gerben benutzt werden (L.). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Die Lösungen in Alkalien bräunen sich an der Luft. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge (H., P.) oder beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° (B.), glatt in Phloroglucin und Protokatechusäure. $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O = C_6H_6O_3 + C_7H_6O_4$. Bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure entstehen Phloroglucin und Machromin. Beim Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam werden Phloroglucin und ein Körper $C_{14}H_{12}O_5$ gebildet. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumamalgam entsteht eine Verbindung $C_{23}H_{18}O_{10}$ (Ciamician, Silber, *B.* 27, 1628). Beim Behandeln mit Diazobenzolsulfat und Natronlauge entsteht Maklurindisazobenzol. Die Lösung in Vitriolöl scheidet, nach einigem Stehen, Rufimorinsäure aus. Schwache Säure; treibt indessen, beim Kochen mit $BaCO_3$ und Wasser, 1 Mol. CO_2 aus (B.). Färbt gebeizte Zeuge sehr schwach schmutzig braungelb. — Kalk- und Eisenoxydsalz: Wagner. — $Pb.C_{13}H_8O_6 + H_2O$. Gelbe, blättrige Krystalle, erhalten durch Versetzen einer siedenden Maklurinlösung mit heifser, verdünnter Bleizuckerlösung (Hlasiwetz, Pfaundler); — $Pb_5(C_{13}H_7O_7)_2 + 2H_2O = 2C_{13}H_6O_6.Pb_2 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$. Eigelber Niederschlag, gebildet durch Eingiefsen einer alkoholischen Maklurinlösung in überschüssige alkoholische Bleizuckerlösung (Löwe).

Acetylmaklurin $C_{15}H_{12}O_7 + \frac{1}{2}H_2O = C_{13}H_9(C_2H_3O)O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus Maklurin und Acetylchlorid bei 100° (Hlasiwetz, Pfaundler, *J.* 1864, 560). — Dickflüssiges Oel.

Verbindung $C_{23}H_{18}O_{10}$. *B.* Bei 5stündigem Kochen von 10 g Maklurin, gelöst in 60 g Essigsäureanhydrid, mit 50 g geschmolzenen Natriumacetats (Ciamician, Silber, *B.* 27, 1629). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 181—182°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Pentabenzoylmaklurin $C_{47}H_{30}O_{11} = C_{12}H_5O(C_7H_5O_2)_5$. *B.* Aus Maklurin und Benzoylchlorid (+ Natronlauge) (König, Kostanecki, *B.* 27, 1996). — Glitzernde Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156°.

Brommaklurin $C_{13}H_7Br_3O_6 + H_2O$. *D.* Durch Versetzen von, unter Wasser befindlichem, Maklurin mit (3 Mol.) Brom (Benedikt, *A.* 185, 117). — Mikroskopische Nadeln (aus wässerigem Alkohol).

Machromin $C_{14}H_{10}O_5 + 3H_2O$. *D.* Man kocht eine nicht zu konzentrirte Maklurinlösung mit Zink und Schwefelsäure, versetzt die hochrothe Lösung mit $\frac{1}{3}$ Vol. Alkohol und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und durch Bleizucker Machromin gefällt, während Phloroglucin in Lösung bleibt. Der Bleiniederschlag wird durch H_2S zerlegt, die Lösung eingedunstet und das Auskrystallisirte aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (Hlasiwetz, Pfaundler, *J.* 1864, 558). — Farblose, flimmernde Kryställchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Aether. Reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme. Die heifs bereitete, wässerige Lösung färbt sich an der Luft tief veilchenblau. In der sehr verdünnten, alkoholischen Lösung bewirkt Eisenchlorid eine violettrothe, später königsblau werdende Färbung. Dieses blaue Oxydationsprodukt wird durch Natriumamalgam (oder Zn und HCl) wieder zu Machromin reducirt.

Reduktionsprodukt $C_{14}H_{12}O_5$ (?). *D.* Man erhitzt eine Lösung von Maklurin in 10 Thln. Wasser mit Natriumamalgam, sättigt die gelbe Lösung, bei Luftabschluss, mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. In den Aether gehen Phloroglucin und der Körper $C_{14}H_{12}O_5$ über, von denen nur Letzterer durch Bleiacetat fällbar ist (Hlasiwetz, Pfaundler, *J.* 1864, 559). — Amorph. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine grasgrüne, auf Zusatz von Soda roth werdende Färbung. Reducirt Silber- und alkalische Kupferlösung.

Rufimorinsäure $C_{16}H_{14}O_9$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Maklurin in kaltem Vitriolöl oder beim Kochen von Maklurin mit verdünnter Salzsäure (Wagner, *J.* 1851, 420; vgl. *J.* 1850, 530; 1864, 536). — Dunkelrothe Masse. Leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser, sehr wenig in Aether. Leicht löslich in Alkalien mit karminrother Farbe. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, zum Theil wieder in Maklurin über. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und eine Nitrosäure. — Die Lösung der Säure in alkalihaltigem Wasser giebt mit Bleizucker einen rothen Niederschlag $C_{16}H_{14}O_9.2PbO$ (?) und mit Kupferacetat einen braunrothen Niederschlag $2C_{16}H_{14}O_9.3CuO$ (?).

Verbindung $C_{26}H_{14}O_{15}$. *B.* Beim Erhitzen von Maklurin mit Vitriolöl auf 160—170° und zuletzt auf 190° (Hlasiwetz, *A.* 143, 308). — Braun; löslich in NH_3 und daraus durch Säuren fällbar. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, weder Phloroglucin, noch Protokatechusäure.

Trimethyläther $C_{16}H_{16}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(OH).CO.C_6H_3(OH).OCH_3$ (?). *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen auf 150° von 5 g Protocotoïn mit 10 g KOH und 10 ccm Holzgeist (Ciamician, Silber, *B.* 25, 1131). — Schmelzp.: 154—154,5°. Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch CO_2 gefällt.

2,4,6-Trimethyläther, Cotogenin $C_{16}H_{16}O_6 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Schmelzen von Methylprotocotoïn mit Kali (Ciamician, Silber, *B.* 26, 783). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 27°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Tetramethyläther, Vanilloylphloroglucintrimethyläther $C_{17}H_{18}O_6 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CO.C_6H_3(OH).OCH_3$. Entsteht, neben dem Trimethyläther $C_{16}H_{16}O_6$, bei 6stündigem Erhitzen auf 130—140° von 10 g Methylprotocotoïn mit 20 g KOH und 20 ccm Holzgeist (Ciamician, Silber, *B.* 25, 1134). — Krusten. Schmelzp.: 180°.

Pentamethyläther $C_{18}H_{20}O_6 = C_{13}H_5O(OCH_3)_5$. *B.* Aus dem Trimethyläther mit KOH + CH_3J (Ciamician, Silber, *B.* 25, 1132). — Blättchen (aus Alkohol). Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali, in Phloroglucintrimethyläther und Protokatechusäure. Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung des Pentamethyläthers in $CHCl_3$ entsteht zunächst ein bei 144° schmelzendes **Monobromderivat** $C_{18}H_{19}BrO_6$; überschüssiges Brom bewirkt Spaltung in Bromveratrumsäure und Tribromphloroglucintrimethyläther.

Dimethyläthyläther $C_{17}H_{18}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(OH).CO.C_6H_3(OH).OC_2H_5$. *B.* Aus 5 g Protocotoïn, 10 g KOH und 10 ccm Aethylalkohol bei 155° (Ciamician, Silber, *B.* 25, 1137). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151°. — Der entsprechende **Tetramethyläther** $(CH_3O)_3.C_6H_2.CO.C_6H_3(OCH_3).OC_2H_5$ schmilzt bei 162°.

Trimethylätherdiacetat $C_{20}H_{20}O_8 = (CH_3O)_2C_6H_2(C_2H_3O_2).CO.C_6H_3(C_2H_3O_2)(OCH_3)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127° (C., S., *B.* 25, 1131).

Tetramethylätheracetat $C_{19}H_{20}O_7 = (CH_3O)_4.C_{13}H_5O.OC_2H_3O$. Schmelzp.: 170° (C., S., *B.* 25, 1135).

Dimethyläthylätherdiacetat $C_{21}H_{22}O_8 = C_2H_3O_2.C_6H_2(OCH_3)_2.CO.C_6H_3(C_2H_3O_2).OC_2H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 118° (C., S., *B.* 25, 1137).

Protocotoïn, Piperonoylphloroglucindimethyläther $C_{16}H_{14}O_6 = \begin{matrix} C_6H_2(OH)(OCH_3)_2 \\ CO.C_6H_3.O_2:CH_2 \end{matrix}$. *V.* In der Cotorinde (Ciamician, Silber, *B.* 24, 2982). — Monokline (Negri, *B.* 24, 2983) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 141—142°. Beim Erhitzen mit Kali und Holzgeist auf 150° entsteht Veratroylphloroglucintrimethyläther $(OH)_2.C_{13}H_5O(OCH_3)_3$. Beim Erhitzen mit Kali und Weingeist auf 150° resultirt der entsprechende Dimethyläthyläther $(OH)_2.C_{13}H_5O(OCH_3)_2(OC_2H_5)$. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Protokatechusäure. PCl_5 erzeugt den Aether $C_6HCl_3(OCH_3)_2$. Bei der Oxydation mit Chamäleon, in alkalischer Lösung, entsteht Acetopiperon $CH_2:O_2:C_6H_3.CO.CH_3$. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) erzeugt, in der Kälte, eine blaugrüne Färbung.

Dibromprotocotoïn $C_{16}H_{12}Br_2O_6$. *B.* Aus Protocotoïn, gelöst in CS_2, und Brom (Ciamician, Silber, *B.* 24, 2984) — Seideglänzende Schuppen (aus CS_2). Schmelzp.: 170°.

Piperonoylphloroglucintrimethyläther, Methylprotocotoïn, Oxyleucotin $C_{17}H_{16}O_6 = C_{14}H_7O_3(OCH_3)_3$. *V.* In der Cotorinde (Jobst, Hesse, *A.* 199, 48; Ciamician,

Silber, *B.* 26, 779). Begleitet das Paracotoïn. Wird dieses mit Kalilauge erwärmt, so löst es sich als Paracotoïnsäure auf, während Oxyleucotin zurück bleibt. — *B.* Aus (10 g) Protocotoïn, gelöst in Holzgeist, (15 g) CH_3J und (3 g) KOH (Ciamician, Silber, *B.* 24, 2984). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol oder Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Aether, $CHCl_3$, Benzol. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht eine blaugrüne Lösung und ein blaugrünes Harz. Nicht flüchtig. Inaktiv. Ueberschüssiges Brom spaltet in Tribromphloroglucintrimethyläther und Piperonylsäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° wird Protokatechusäure gebildet. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Phloroglucintrimethyläther und Pentaoxybenzophenontrimethyläther $(CH_3O)_3.C_6H_2.CO.C_6H_3(OH)_2$; diese zerfallen, bei weiterem Schmelzen, in CO_2, Protokatechualdehyd (?) und Ameisensäure. Verbindet sich mit Phenylhydrazin, aber nicht Hydroxylamin. PCl_5 erzeugt Trichlorphloroglucintrimethyläther.

Brommethylprotocotoïn $C_{17}H_{15}BrO_6 = (CH_3O)_3.C_6HBr.CO.C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung von Oxyleucotin in $CHCl_3$ oder Eisessig mit Brom, bei gewöhnlicher Temperatur (J., H.). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190 bis 192°. Aeufserst schwer löslich in kochendem Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$ und Aether.

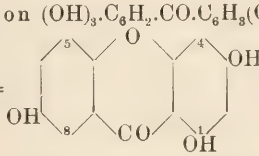
Dibrommethylprotocotoïn $C_{17}H_{14}Br_2O_6$. *D.* Durch Bromiren von Oxyleucotin in der Wärme (J., H.). — Gleicht dem Dibromoxyleucotin. Schmelzp.: 159°.

Acetylprotocotoïn $C_{18}H_{16}O_7 = C_{16}H_{13}O_6.C_2H_3O$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 103° (Ciamician, Silber, *B.* 24, 2984). Leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$ und Essigäther.

Acetylbromprotocotoin $C_{18}H_{15}BrO_7 = C_{16}H_{12}BrO_6.C_2H_3O$. *B.* Aus Acetylprotocotoïn, gelöst in CS_2, und Brom (Ciamician, Silber, *B.* 24, 2986). — Nädelchen (aus CS_2). Schmelzp.: 175°.

Protocotoïnphenylhydrazon $C_{22}H_{20}N_2O_5 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.C(N_2H.C_6H_5).C_6H_2.(OH)(OCH_3)_2$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 211° (Ciamician, Silber, *B.* 24, 2985). Wenig löslich in Alkohol und Eisessig.

b. 2,4,6,2¹,5¹-Pentaoxybenzophenon $(OH)_3.C_6H_2.CO.C_6H_3(OH)_2$. **1,3,7-Trioxyxanthon, Gentiseïn** $C_{13}H_8O_5 + 2H_2O$ =



$+ 2H_2O$. *B.* Beim Kochen von Gentisin (s. u.) mit HJ (spec. Gew. = 1,7) (Kostanecki, *M.* 12, 207). Beim Destilliren von (1 Mol.) Gentisinsäure mit 1 Mol. Phloroglucin und etwas Essigsäureanhydrid (Kostanecki, Tambor, *M.*, 15, 4). — Strohgelbe Nädelchen (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 315°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Färbt gebeizte Zeuge hellgelb.

Methyläther, Gentisin, Gentianin $C_{14}H_{10}O_5 = C_{13}H_7O_5.CH_3$. *V.* In der Enzianwurzel (von Gentiana lutea) (Trommsdorff, *A.* 21, 134; Leconte, *A.* 25, 202; Baumert, *A.* 62, 106). — *B.* Aus Gentiseïn mit (1 Mol.) KOH, (1 Mol. CH_3J) und Holzgeist (Kostanecki, Tambor, *M.* 15, 7). — *D.* Die gepulverte Enzianwurzel wird einige Tage lang mit kaltem Wasser behandelt, dann abgepresst, getrocknet und mit starkem Alkohol ausgekocht. Der alkoholische Auszug wird bis zum Syrup verdampft, hierauf mit Wasser vermischt und der Niederschlag, nach dem Waschen mit Aether, aus Alkohol umkrystallisirt (Baumert). Zur Reinigung kocht man das Gentisin mit viel Alkohol (von 94 %) auf, setzt Kalilauge bis zur Lösung hinzu, filtrirt und fügt zum Filtrat etwas Essigsäure (Hlasiwetz, Habermann, *A.* 175, 63; 180, 348). — Lange, blassgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 267°. Sublimirt bei 300—400° unter beträchtlicher Zersetzung. Löslich in 3630 Thln. Wasser von 16° (B.). 100 Thle. Alkohol (von 40°) lösen in der Kälte 0,22 Thle., bei Siedehitze 1,6 Thle.; 100 Thle. Aether lösen $^1/_{20}$ Thl. (L.). Leicht löslich in Alkalien mit goldgelber Farbe. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure, Phloroglucin und Oxysalicylsäure. Wird von Natriumamalgam in einen Körper $C_{13}H_{10}O_4$ übergeführt. Reducirt Silberlösung. Verbindet sich mit Basen, die Salze werden zum Theil schon durch CO_2 zerlegt.

Salze: Baumert; Hlasiwetz, Habermann, *A.* 175, 73. — $Na.C_{14}H_9O_5 + 2H_2O$. *D.* Man löst Gentisin in Alkohol und Natron und fällt mit Aether (H., H.). — Seideglänzende, goldgelbe Nadeln oder kleine Prismen. Wird erst bei 180° wasserfrei. — $Na_2O.3C_{14}H_{10}O_5$ und $2Na_2O.7C_{14}H_{10}O_5$ wurden von Baumert in Nadeln erhalten, durch Kochen von Gentisin mit Soda und Alkohol. — $K.C_{14}H_9O_5 + H_2O$. Gleicht dem Natriumsalz

(H., H.). BAUMERT beschreibt die Salze: $K.C_{14}H_9O_5.C_{14}H_{10}O_5 + 2H_2O$ — goldgelbe Nadeln, und $K_2O.5C_{14}H_{10}O_5 + 16H_2O$ — goldgelbe Nadeln. — $Ba.C_{14}H_8O_5 + H_2O$. Orangefarbener, flockiger Niederschlag; zieht an der Luft begierig CO_2 an (B.). — Pb. $C_{14}H_8O_5.Pb(OH)_2$. Orangefarbener Niederschlag (B.).

3,7-Dimethyläther $C_{15}H_{12}O_5 = OH.C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2$. *B.* Aus Gentisin oder Gentiseïn, (2 Mol.) KOH, (2 Mol.) CH_3J und Holzgeist (KOSTANECKI, SCHMIDT, *M.* 12, 318). Entsteht, neben 1,3,7-Trioxyxanthon, beim Destilliren von 5-Methylätherhydrochinoncarbonsäure mit Phloroglucin und Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, TAMBOR, *M.* 16, 922). — Breite, hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 167°. Schwer löslich in Alkohol.

Dimethylätheracetat $C_{17}H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp.: 189° (KOSTANECKI, SCHMIDT).

Gentisindiacetat $C_{18}H_{14}O_7 = C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_5$. *D.* Durch Kochen von Gentisin mit Acetylchlorid (H., H., *A.* 175, 74). — Haarfeine Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 196—196,5°.

Gentiseïntriacetat $C_{19}H_{14}O_8 = C_{13}H_5O_2(C_2H_3O_2)_3$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 226° (K., *M.* 12, 209).

Gentisindibenzoat $C_{28}H_{18}O_7 = CH_3O.C_{13}H_5O_2(C_7H_5O_2)_2$. Dicke Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192° (K., T., *M.* 15, 8).

Dinitrogentisin $C_{14}H_8N_2O_9 + H_2O = C_{14}H_8(NO_2)_2O_5 + H_2O$. *D.* Durch Auflösen von Gentisin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) (BAUMERT). — Grünes Pulver.

Trinitrogentisin $C_{14}H_7N_3O_{11} = C_{14}H_7(NO_2)_3O_5$. *D.* Durch Eintragen von Gentisin in Salpetersäure (BAUMERT). — Hellgelb.

Verbindung $C_{13}H_{10}O_4$. *D.* Man behandelt Gentisin mit Natriumamalgam, bis die anfangs tiefgrüne Lösung braun geworden ist, und fällt dann mit verdünnter Schwefelsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 180, 347). — Kirschrother, amorpher Niederschlag; löst sich in NH_3 mit rother Farbe.

Hexaoxybenzophenon $C_{13}H_{10}O_7 = CO[C_6H_2(OH)_3]_2$. **Anhydropyrogallolketon** $C_{13}H_8O_6 = O[C_6H_2(OH)_3]_2.CO$. *B.* Galleïn (s. Bd. II, S. 2087) zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und Anhydropyrogallolketon (BUCHKA, *A.* 209, 270). $C_{20}H_{10}O_7 + H_2O + H_2 = C_7H_6O_2 + C_{13}H_8O_6$. — Hellbraunes Krystallpulver. Schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Alkohol und Aceton. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Löst sich in Natronlauge mit gelbbrauner Farbe. Wird von PCl_5 schwer angegriffen. Wird, in essigsaurer Lösung, durch Natriumamalgam reducirt.

Tetracetat $C_{21}H_{16}O_{10} = C_{13}H_4(C_2H_3O_2)_4O_2$. *D.* Durch Kochen von Anhydropyrogallolketon mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Kleine Würfel (aus Benzol). Schmelzp.: 237°.

Sulfäthylbenzophenon $C_{15}H_{14}SO = C_2H_5S.C_6H_4.CO.C_6H_5$. *B.* Ein Gemisch von 1 Thl. Thiophenoläthyläther, 1 Thl. Benzoylchlorid und 2 Thln. CS_2 wird, unter Kühlung, mit 1 Thl. $AlCl_3$ versetzt, stehen gelassen und schliefslich 1 Stunde lang auf 35° erwärmt (AUWERS, BEGER, *B.* 27, 1734). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—83°. Schwer löslich in Ligroïn, mäfsig in kaltem Alkohol, leicht in Aether u. s. w.

Oxim $C_{15}H_{15}NOS = C_2H_5S.C_6H_4.C(NOH).C_6H_5$. *B.* Entsteht, in 2 isomeren Formen, bei 2tägigem Erwärmen von 1 Thl. Sulfäthylbenzophenon mit 1 Thl. $NH_3O.HCl$ und $2^1/_2$ Thln. Kali, in wässerig-alkoholischer Lösung (AUWERS, BEGER, *B.* 27, 1734). Durch Zusatz von Wasser wird zunächst das Antiderivat gefällt.

a. (h-)Antiderivat $\begin{matrix} C_2H_5S.C_6H_4.C.C_6H_5 \\ \ddot{N}.OH \end{matrix}$. Glasglänzende Prismen (aus Essigester). Schmelzp.: 133—134°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Geht, bei mehrstündigem Erhitzen mit Alkohol auf 100°, theilweise in das Isomere über.

Acetat $C_{17}H_{17}NO_2S = C_{15}H_{14}NOS.C_2H_3O$. Glänzende Prismen. Schmelzp.: 99—100° (AUWERS, BEGER, *B.* 27, 1736). Schwer löslich in Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Giebt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 150—160°, Sulfäthylbenzoësäure.

b. (n-)Synderivat $\begin{matrix} C_2H_5S.C.C_6H_5 \\ OH.\ddot{N} \end{matrix}$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 94—96° (AUWERS, BEGER, *B.* 27, 1735). Leichter löslich als das Antioxim. Geht, beim Erhitzen mit Alkohol auf 100°, theilweise in das Antioxim über. Beim Behandeln mit PCl_5, in ätherischer Lösung, entsteht die Verbindung $C_2H_5S.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$.

Acetat $C_{17}H_{17}NO_2.S = C_{15}H_{14}NOS.C_2H_3O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—60° (A., B.). Geht, beim Behandeln mit PCl_5, in ätherischer Lösung, in Sulfäthylanilid über.

4,4[1]-Diphenylolmethanthion $C_{13}H_{10}SO_2 = CS(C_6H_4.OH)_2$. **Dimethyläther** $C_{15}H_{14}SO_2 = CS(C_6H_4.OCH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 10 g gepulvertem $AlCl_3$ in das Gemisch aus 10 g Anisol und 5 g $CSCl_2$ (GATTERMANN, *B.* 28, 2869). Man gieſst, nach 3—4 Stunden, in Eiswasser. — Lange, dunkelblaue Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, mit intensiv blauer Farbe. Liefert, beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge, 4,4[1]-Dimethoxybenzophenon. Beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 210° entsteht Tetramethoxytetraphenyläthylen.

Diäthyläther $C_{17}H_{18}SO_2 = CS(C_6H_4.OC_2H_5)_2$. *B.* Wie der Dimethyläther (GATTERMANN, *B.* 28, 2871). — Himmelblaue Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Die Lösungen sind intensiv violett gefärbt.

Dipropyläther $C_{19}H_{22}SO_2 = CS(C_6H_4.OC_3H_7)_2$. Blaue Blätter (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 105—106° (GATTERMANN).

Bis-Chlorphenylolmethanthion $C_{13}H_8Cl_2SO_2 = CS(C_6H_3Cl.OH)_2$. **Dimethyläther** $C_{15}H_{12}Cl_2SO_2 = CS(C_6H_3Cl.OCH_3)_2$. *B.* Aus o-Chloranisol, $CSCl_2$ und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* 28, 2872). — Moosgrüne Nadeln. Schmelzp.: 178—179°. Die Lösungen sind violett gefärbt.

Diäthyläther $C_{17}H_{16}Cl_2SO_2 = CS(C_6H_3Cl.OC_2H_5)_2$. Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141—142° (GATTERMANN, *B.* 28, 2873). Die Lösungen sind blauviolett gefärbt.

Bis-Bromphenylolmethanthion $C_{13}H_8Br_2SO_2 = CS(C_6H_3Br.OH)_2$. **Dimethyläther** $C_{15}H_{12}Br_2SO_2 = CS(C_6H_3Br.OCH_3)_2$. *B.* Aus o-Bromanisol, $CSCl_2$ und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* 28, 2873). — Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189—190°. Löslich in Alkohol mit violetter Farbe.

3. Ketone $C_{14}H_{12}O$.

1. ***2-Methophenylmethanonphenyl, o-Phenyltolylketon*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Entsteht, neben der p-Verbindung, beim Erhitzen von Benzoësäure mit Toluol und P_2O_5 auf 200° (KOLLARITS, MERZ; siehe p-Phenyltolylketon). — Wird bei —18° nicht fest (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2301). Siedep.: 315—316° (i. D.); 295° bei 722 mm (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* 24, 2805); 312—315° bei 735 mm (SMITH, *B.* 24, 4046). Liefert, bei 8tägigem Kochen, viel Anthracen, aber keine Spur Anthrachinon. Geht, beim Erhitzen mit Zinkstaub, in Anthracen über. Wird o-Phenyltolylketon in Dampfform über erhitztes Bleioxyd geleitet, so entsteht Anthrachinon (Unterschied von p-Tolylphenylketon, welches keine Anthracenderivate liefert) (BEHR, DORP, *B.* 6, 754). Geht, beim Behandeln mit Chromsäuregemisch, in o-Benzoylbenzoësäure (Schmelzp.: 85—87°) über; beim Oxydiren mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Anthrachinon (BEHR, DORP, *B.* 7, 16). Chlor erzeugt, bei 110—120°, Anthrachinonchlorid $C_{14}H_8Cl_2O$.

o-Phenyltolylketoxim $C_{14}H_{13}NO$. a. Antiderivat $\begin{matrix}CH_3.C_6H_4.C.C_6H_5\\ N.OH\end{matrix}$. *B.* Bei 10tägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Phenyl-o-Tolylketon mit überschüssigem $NH_3O.HCl$ und Natron (SMITH, *B.* 24, 4046). — Schmelzp.: 105° (SM.). Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entsteht o-Tolylsäureanilid.

b. Synderivat $\begin{matrix}C_6H_5.C.C_6H_4.CH_3\\ N.OH\end{matrix}$. *B.* Bei 10stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von o-Phenyltolylketon mit $NH_3O.HCl$ und Natron (SMITH). — Schmelzp.: 69°.

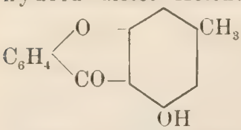
Dimethylaminophenyltolylketon $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoësäure, Dimethyl-o-Toluidin und P_2O_5 (O. FISCHER, *A.* 206, 91). — Glänzende Spieſse (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67°; Siedep.: 350—360°.

Dioxyphenyltolylketon $C_{14}H_{12}O_3 = (OH.C_6H_3.CH_3).CO.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Erhitzen von Rosolsäure mit Wasser auf 220—250° (GRAEBE, CARO, *A.* 179, 196). $\begin{matrix}OH.C_6H_4\\(OH.C_6H_3.CH_3)\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix} + H_2O = C_{14}H_{12}O_3 + C_6H_5.OH$ (Phenol). — Krystalle. Schmelzpunkt: 200°. Löslich in kochendem Wasser.

Diacetat $C_{18}H_{16}O_5 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_{10}O$. Nadeln. Schmelzp.: 148—150° (GR., C.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

o-Methylxanthon $C_{14}H_{10}O_2 = CO<\!\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3(CH_3)\end{matrix}\!>O$. *B.* Durch Destillation von Salicylsäure-β-Kresylester (GRAEBE, *A.* 257, 94).

Trioxyphenyltolylketon $C_{14}H_{12}O_4 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_2(CH_3)(OH)_2$. Das Anhydrid dieses Ketons **1-α-Oxy-3-Methylxanthon, Salicylorcinäther** $C_{14}H_{10}O_3$ =



entsteht durch Zusammenschmelzen von 10 Thln. Salicylsäure mit 10 Thln. Orcin und 8 g $ZnCl_2$ (MICHAEL, *Am.* 5, 95). Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, dann mit Sodalösung ausgezogen und endlich wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Strohgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — $Na.C_{14}H_9O_3 + 1^1/_2 H_2O$. Lange, gelbe Nadeln. — $Na.C_{14}H_9O_3.NaOH$ (?).

Acetat $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_9O_3.C_2H_3O$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 151—152° (MICHAEL). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

3-β-Oxy-1-Methylxanthon $C_6H_4\langle{}^{O.C.CH:C.OH}_{CO.C.C(CH_3).CH}$. *B.* Aus Orcin und Salicylsäure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 285° (KOSTANECKI, NESSLER, *B.* 24, 1895). Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

Acetylderivat $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3.C_{13}H_8O_2.O.C_2H_3O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 127° (KOSTANECKI, NESSLER, *B.* 24, 3981).

2,4-Phenyldiolmethanon-4¹-Methophenylsulfonsäure(2¹) $C_{14}H_{12}SO_6 + 4H_2O = (OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_3(CH_3).SO_3H + 4H_2O$. *B.* Das Ammoniaksalz entsteht bei 40 Min. langem Erhitzen auf 185° von 1 Mol. saurem 3-sulfo-p-toluylsaurem Ammoniak (CH_3 = 1) mit 1 Mol. Resorcin (JONES, *Am.* 17, 556). Man zieht mit Wasser aus, verdunstet den wässerigen Auszug bis zur Krystallisation und wäscht das ausgeschiedene Ammoniaksalz mit kaltem Alkohol. Es wird durch PbO in das Bleisalz übergeführt. — Krystalle. Zerfällt bei 170° in Methylsulfonfluoresceïn und Sulfotoluylsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Krystallmasse. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine Krystalle. — $Zn.\bar{A}_2 + xH_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Gelatinöse Masse. Aeufserst löslich in Wasser. — $Pb.C_{14}H_9SO_6.Pb.OH$. Gelbes Krystallpulver. — $Pb(C_{14}H_{11}SO_6)_2 + 2Pb.C_{14}H_{10}SO_6 + 12H_2O$. Krystalle (aus verd. Essigsäure). Verliert bei 105° $11H_2O$. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Feine Krystalle. Sehr empfindlich gegen Luft und Wärme.

Methylsulfonfluoresceïn $C_{20}H_{14}SO_6 + H_2O$. *B.* Entsteht, neben Sulfotoluylsäure, beim Erhitzen der Sulfonsäure $C_{14}H_{12}S_2O_6$ (s. o.) auf 170° (JONES, *Am.* 17, 503). Man wäscht das Produkt mit Wasser, löst es in Kalilauge und fällt durch verd. H_2SO_4. — Braun. Die Lösung in Alkalien fluorescirt gelbgrün. Beim Erhitzen mit (1 Mol.) PCl_5 auf 140° entsteht die **Verbindung** $C_{20}H_{12}Cl_4SO_3$ (rothbraune, mikroskopische Krystalle, löslich in Alkalien). Brom erzeugt ein **Dibromderivat** $C_{20}H_{12}Br_2SO_6$.

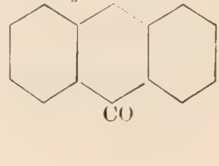
2. ***3-Methophenylmethanonphenyl, m-Phenyltolylketon*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus m-Toluylsäurechlorid, Benzol und Chloraluminium (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2300). Bei der Oxydation von m-Benzyltoluol mit verdünnter HNO_3 (SENFF, *A.* 220, 251). — Flüssig. Siedep.: 314—316° (i. D.) bei 745 mm; spec. Gew. = 1,088 bei 17,5° (S.). Mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, m-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$. Giebt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Benzyltolyl $C_7H_7.C_7H_7$.

Dinitrophenyltolylketon $C_{14}H_{10}N_2O_5 = C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$. *B.* Beim Kochen von Dinitro-m-Benzyltoluol mit CrO_3 und Eisessig (SENFF, *A.* 220, 236). — Kurze, glänzende Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, heifsem Eisessig oder Alkohol.

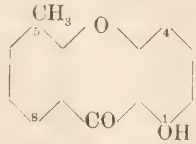
m-Phenyltolylketoxim $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.C(:N.OH).C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 100—101° (GOLDSCHMIDT, STÖCKER, *B.* 24, 2807).

Phenyl-o-Kresolketonmethyläther $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_{[1]}.OCH_{3[2]}$. *B.* Aus o-Kresolmethyläther, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (KÖNIGS, CARL, *B.* 24, 3897). Bei der Oxydation von Benzol-o-Kresoläthanmethyläther $C_6H_5.CH(CH_3).C_6H_3(CH_3).OCH_3$ (K., C.). — Trimetrische (HAUSHOFER, *B.* 24, 3898) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 80°.

Methyldiphenylenketonoxyd, 4-Methylxanthon $C_{14}H_{10}O_2$ =



B. Entsteht, neben 4,5 Dimethylxanthon, bei der Destillation von o-Homosalicylsäurephenylester (Schöpff, *B.* 25, 3644). — Nadeln. Schmelzp.: 105°. Siedep.: 350—355°. Leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn. Die gelbe Lösung in Vitriolöl fluorescirt bläulichgrün.

Methyloxyxanthon $C_{14}H_{10}O_3$. a. 5-Methyl-1-Oxyxanthon .

Entsteht, neben Dimethylxanthon, beim Destilliren von Resorcin mit o-Kresotinsäure und Essigsäureanhydrid (Kostanecki, *B.* 27, 1990). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 152°.

b. 7-Methyl-1-Oxyxanthon. *B.* Durch Destillation von Resorcin und p-Kresotinsäure mit Essigsäureanhydrid (Kostanecki). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 135°.

c. 4-Methyl-1-Oxyxanthon. *B.* Beim Destilliren von Resorcin mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid (Kostanecki, *B.* 27, 1991). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°.

3. ***4-Methophenylmethanonphenyl, p-Phenyltolylketon*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Toluol und P_2O_5 auf 180—200° entstehen festes Para- und öliges Orthophenyltolylketon (Kollarits, Merz, *B.* 6, 538). Bei der Oxydation von p-Benzyltoluol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4(CH_3)$ (Plascuda, Zincke, *B.* 7, 982). Beim Glühen eines Gemenges von benzoësaurem und p-tolylsaurem Calcium (Radziszewski, *B.* 6, 810). Beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit Toluol und etwas Zink auf 180—200° (Grucarevic, Merz, *B.* 6, 1243) oder besser aus $C_7H_5O.Cl$, Toluol und $AlCl_3$ (Ador, Rilliet; Elbs, *J. pr.* [2] 35, 466). Aus p-Toluylsäurechlorid, Benzol und Chloraluminium (A., R., *B.* 12, 2299). — *D.* Man erhitzt 3 Thle. Benzoësäure mit 4 Thln. Toluol, 4 Thln. P_2O_5 und 4 Thln. Sand 8—10 Stunden lang auf 200—220°, destillirt das Produkt und krystallisirt das bei 300—315° Siedende aus Aetheralkohol um (Thörner, *A.* 189, 84). Ausbeute: 1 Thl. p-Keton und 1,2 Thle. o-Keton. — Grofse Krystalle (aus Aetheralkohol). Dimorph. Aus Benzoësäure und Toluol werden hexagonale Krystalle, Schmelzp.: 55°, erhalten; durch Oxydation von p-Benzyltoluol monokline Krystalle, Schmelzp.: 59—60°. Schmilzt man einen hexagonalen Krystall und berührt ihn dann mit einem monoklinen, so erstarrt er sofort und schmilzt nun bei 59—60°. Die monoklinen Krystalle behalten, nach dem Schmelzen und Berühren mit einem hexagonalen Krystall, ihren früheren Schmelzpunkt (59—60°) (Bodewig, Zincke, *J.* 1876, 2). Siedep.: 326,5° (i. D.). Wenig löslich in kaltem Ligroïn, mäfsig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300°, in Benzol und p-Toluylsäure. Wird von Chromsäuregemisch zu p-Benzoylbenzoësäure oxydirt. Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Phenyltolylcarbinol; beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, entstehen zwei Pinakoline $C_{28}H_{24}O$. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Thörner) oder beim Glühen mit Zinkstaub (Behr, Dorp, *B.* 7, 18), in p-Benzyltoluol über. Wird von gelbem Schwefelammonium bei 310—330° zu p-Phenyltolylmethan reducirt (Willgerodt, *B.* 20, 2470).

p-Benzoylbenzylchlorid $C_{14}H_{11}ClO = C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, auf 100—110° erhitztes, p-Phenyltolylketon (Thörner, *A.* 189, 89). Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es dann aus Alkohol um. — Lange Prismen. Schmelzp.: 97—98°. Sehr leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol, heifsem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und Aether. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung wird AgCl abgeschieden.

p-Benzoylbenzylenchlorid $C_{14}H_{10}Cl_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.CHCl_2$. *B.* Beim Einleiten von (2 Mol.) Chlor in, auf 130—140° erhitztes, Phenyltolylketon (Thörner). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—95°. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Geht, bei längerem Kochen mit Aetzkali, in p-Benzoylbenzoësäure über. Beim Erhitzen mit Silbernitrat und Alkohol auf 150—160° wird AgCl abgeschieden und daneben Silber reducirt (Bildung des Aldehyds $C_7H_5O.C_6H_4.CHO$ (?)).

p-Benzoylbenzotrichlorid $C_{14}H_9Cl_3O = C_6H_5.CO.C_6H_4.CCl_3$. *B.* Beim Einleiten von (3 Mol.) Chlor in, auf 150—160° erhitztes, Phenyltolylketon (Thörner). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111—111,5°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, heifsem Alkohol und Eisessig. Sublimirbar. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in p-Benzoylbenzoësäure. Dieselbe Zerlegung erfolgt ziemlich glatt beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180°.

o-Bromphenyl-p-Tolylketon $C_{14}H_{11}BrO = C_6H_4Br.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus o-Brombenzoylchlorid + Toluol und $AlCl_3$ (HEIDENREICH, *B.* 27, 1452). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93°.

Oxim $C_{14}H_{12}BrNO = C_{14}H_{11}Br:N.OH$. Schmelzp.: 138—140° (HEIDENREICH, *B.* 27, 1452). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 100° entsteht Tolylindoxazen $C_{14}H_{11}NO$.

Nitrophenyltolylketon $C_{14}H_{11}(NO_2)O$. a. 3-Nitrophenylderivat $C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von m-Nitrobenzoylchlorid mit Toluol, CS_2 und $AlCl_3$ (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 307). — Blättchen. Schmelzp.: 111°. Destillirt, in kleinen Mengen, unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Bei der Oxydation mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht 3-Nitrobenzoylbenzoësäure(4[1]).

b. 4-Nitrophenylderivat $C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Nitrobenzoylchlorid, Toluol (+ CS_2) und $AlCl_3$ (SAMIETZ, *A.* 286, 321). — Flache Nadeln. Schmelzpunkt: 122—124°.

c. Phenyl-2[1]-Nitrotolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_3(NO_2).CH_3$ (?). *B.* Beim Auflösen von Phenyltolylketon in kalter, rauchender Salpetersäure (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* 7, 983). Beim Erwärmen von p-Benzyltoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (MILNE, *B.* 5, 685). — Breite Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Sublimirt leicht. In heifser Essigsäure, in Benzol und $CHCl_3$ leicht löslich.

Dinitrophenyltolylketon $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$. a. 4, 2[1]-Derivat(?) $C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dinitro-p-Benzyltoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) oder mit CrO_3 und Essigsäure (PLASCUDA, ZINCKE). — Dicke, gelbliche Nadeln (aus Eisessig), Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Nicht sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, weniger in Aether. Giebt, bei längerem Kochen mit einer Lösung von CrO_3 in Essigsäure, p-Nitrobenzoësäure und Dinitrobenzoylbenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_3$.

Dasselbe (?) 4-Nitrophenyl-2[1]-Nitrotolylketon entsteht beim Behandeln von 4-Nitrophenyltolylketon mit Salpeterschwefelsäure (SAMIETZ, *A.* 286, 329). — Seideglänzende Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 126—127°.

d. 3,x-Dinitrophenyltolylketon. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitrophenyltolylketon mit Salpeterschwefelsäure (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 311). — Schuppen. Schmelzp.: 125°.

Trinitrophenyltolylketon $C_{14}H_9(NO_2)_3O$. *B.* Beim Eintragen von Phenyl-2[1](?)-Nitrotolylketon oder von Dinitrophenyltolylketon in Salpeterschwefelsäure (PLASCUDA, ZINCKE). — Kleine, gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 165°. Nicht sublimirbar.

Dasselbe (?) Trinitrophenyltolylketon entsteht beim Behandeln von 3-Nitrophenyltolylketon mit Salpeterschwefelsäure (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 311). — Mikroskopische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 165°. Sehr schwer löslich in Alkohol (Trennung vom Dinitroderivat).

Dasselbe (?) Trinitrophenyltolylketon entsteht beim Erhitzen von 4-Nitrophenyltolylketon mit rauch. HNO_3 (+ rauchender Schwefelsäure) (SAMIETZ, *A.* 286, 323).

Chlor-3-Nitrophenyltolylketon $C_{14}H_{10}Cl(NO_2)O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, auf 150° erhitztes, m-Nitrophenyltolylketon (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 309). — Schmelzp.: 96°.

Brom-3-Nitrophenyltolylketon $C_{14}H_{10}Br(NO_2)O$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitrophenyltolylketon mit Eisessig und (1 Mol.) Brom auf 150° (L., L., *A.* 286, 309). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Aminophenyltolylketon $C_{14}H_{13}NO = C_{14}H_{11}(NH_2)O$. a. 3-Aminophenylderivat $NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus 3-Nitrophenyltolylketon mit $SnCl_2$ + HCl (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 312). — Feine Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{13}NO.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 198°. — $(C_{14}H_{13}NO)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Weingeist und Benzol.

Acetylderivat $C_{16}H_{15}NO_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO.C_7H_7$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 139° (L., L.). Leicht löslich in Weingeist und Benzol.

b. 4-Aminoderivat. *B.* Aus 4-Nitrophenyltolylketon mit $SnCl_2$ + HCl (SAMIETZ, *A.* 286, 325). — Spiefse (aus Benzol). Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Weingeist, $CHCl_3$ und CS_2, schwer in Ligroïn. — $(C_{14}H_{13}NO_2)_2.H_2SO_4$. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt bei 210—216° unter Zersetzung.

Acetylderivat $NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO.C_7H_7$. Schüppchen (aus Aether). Schmelzp.: 155° (S.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

c. 2[1]-Tolylderivat(?) $C_6H_5.CO.C_6H_3(NH_2).CH_3$. *B.* Aus Phenyl-2[1](?)-Nitrotolylketon mit Zinn und Salzsäure (MILNE, *B.* 5, 685). — Wird aus den Salzen, durch Natron-

lauge, als ein lockeres Pulver gefällt. Leicht löslich in Alkohol und Säuren. Die Salze trocknen gummiartig ein.

4,2¹-Diaminophenyltolylketon $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_4(NH_2).CO.C_6H_3(NH_2).CH_3$. *B.* Aus 4-Nitrophenyl-2¹-Nitrotolylketon (aus 4-Nitrophenyltolylketon) mit $SnCl_2$ + HCl (SAMIETZ, *A.* 286, 327). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{14}H_{14}N_2O.H_2SO_4$. Warzen.

Triaminophenyltolylketon $C_{14}H_{15}N_3O$. *B.* Aus Trinitrophenyltolylketon (dargestellt aus 4-Nitrophenyltolylketon) mit $SnCl_2$ + HCl (SAMIETZ, *A.* 286, 327). — Nadeln. Schmelzp.: 199°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

3-Nitrophenyltolylketonsulfonsäure $C_{14}H_{11}NSO_6 + 3H_2O = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_3(SO_3H).CH_3 + 3H_2O$. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen auf 100° von 3-Nitrophenyltolylketon mit stark rauch. Schwefelsäure (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 309). — Große Tafeln. Schmilzt bei 140° und, wasserfrei, bei 215°. Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. H_2SO_4. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Flache Prismen.

3-Aminophenyltolylketonsulfonsäure $C_{14}H_{13}NSO_4 = NH_2.C_{14}H_{10}O.SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Aminophenyltolylketon mit rauch. Schwefelsäure auf 100° (L., L., *A.* 286, 314). — Krystalle, schwer löslich in Wasser. Schmilzt, oberhalb 300°, unter Zersetzung.

p-Phenyltolylketoxim $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4.CH_3$. a. α-Derivat $\underset{OH.N}{C_6H_5.\overset{}{C}.C_6H_4.CH_3}$. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, bei 12stündigem Stehen einer Lösung von (1 Thl.) p-Phenyltolylketon in verd. Alkohol mit (1 Thl.) Hydroxylaminhydrochlorid und (1,7 Thln.) NaOH (HANTZSCH, *B.* 23, 2326; vgl. WEGERHOFF, *A.* 252, 11). Zur Trennung der beiden Isomeren löst man das Rohprodukt in Eisessig und fällt die Lösung fraktionnirt durch vorsichtigen Zusatz von Wasser. — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 153—154° (AUWERS, *B.* 23, 402). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. PCl_5 (und dann H_2O), Vitriolöl oder ein mit HCl-Gas gesättigtes Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid bewirken Umlagerung in p-Toluylsäureanilid. Geht, beim Erhitzen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Alkohol, oder auch blos mit Alkohol, auf 140° z. Th. in das β-Derivat über.

Benzyläther $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5.C(N.O.CH_2.C_6H_5).C_6H_4.CH_3$. Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85° (HANTZSCH, *B.* 23, 2330). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure wird Benzyljodid erzeugt.

Acetat $C_{16}H_{15}NO_2 = C_{14}H_{12}NO.C_2H_3O$. Glänzende Prismen. Schmelzp.: 123—124° (AUWERS).

b. β-Derivat $\underset{N.OH}{C_6H_5.C.C_6H_4.CH_3}$. *B.* Siehe das α-Derivat (HANTZSCH, *B.* 23, 2326). Beim Erwärmen des α-Derivats mit einer Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol auf 140° (HANTZSCH). — Spitze Nadeln. Schmelzp.: 115—116°. Viel leichter löslich als das α-Derivat. Wird durch Einleiten von HCl in seine ätherische Lösung nicht verändert. Liefert in absolut ätherischer Lösung, mit PCl_5, p-Toluylsäureanilid und Benz-p-Toluid (H., *B.* 24, 58).

Benzyläther $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5.C(N.O.CH_2.C_6H_5).C_6H_4.CH_3$. Kleine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 51° (HANTZSCH, *B.* 23, 2777). Schwer löslich in Alkohol. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Benzyljodid. Wird, beim Erhitzen mit Alkohol oder beim Behandeln mit HCl-Gas nicht verändert.

Acetylderivat $C_{16}H_{15}NO_2 = C_6H_5C(N.OC_2H_3O).C_6H_4.CH_3$. Spitze Nadeln. Schmelzpunkt: 118—122° (HANTZSCH, *B.* 23, 2777). Leichter löslich in Eisessig, als das entsprechende α-Derivat. Geht sehr leicht, schon beim Erwärmen mit Alkohol, in das α-Derivat über.

4-Nitrophenyltolylketoxim $C_{14}H_{12}NO_3 = C_6H_4(NO_2).C(N.OH).C_6H_4.CH_3$. Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 145° (SAMIETZ, *A.* 286, 329). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

3-Aminophenyltolylketoxim $C_{14}H_{14}N_2O = NH_2.C_6H_4.C(N.OH).C_7H_7$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 146° (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 315).

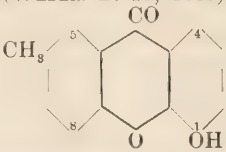
4-Oxyphenyltolylketon $C_{14}H_{12}O_2 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Aminophenyltolylketon mit HNO_2 (SAMIETZ, *A.* 286, 328). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160°. Nicht destillirbar. Sehr wenig löslich in CS_2.

Methyldiphenylenketonoxyd $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{O}\rangle C_6H_3.CH_3$.

a. *α*-Derivat. *B.* Bei längerem Kochen von p-Kresolsalicylat (GRAEBE, FEER, *B.* 19, 2612). — Schmelzp.: 105°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol.

b. 4-Methyldiphenylenketonoxyd(1[2]), 4-Methylxanthon. *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-4-Toluylsäurephenylester (WEBER. *B.* 25, 1745). — Schmelzp.: 176°.

6-Methyl-1-Oxyxanthon $C_{14}H_{10}O_3$ =



. *B.* Durch Destillation von Resorcin mit m-Kresotinsäure und Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 27, 1990). — Blättchen. Schmelzp.: 176°.

3-Methyl-1,7-Euxanthon $C_{14}H_{10}O_4 = C_{13}H_5O_2(CH_3).(OH)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 115° von (1 Mol.) Orcin mit (1 Mol.) Hydrochinon und $ZnCl_2$ (KOSTANECKI, *B.* 27, 1993). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 252°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol.

Diacetylderivat $C_{18}H_{14}O_6 = C_{14}H_8O_4(C_2H_3O)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 163° (KOSTANECKI).

Benzomethylresorcin $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)(OH)_2$. *B.* Entsteht, neben Benzomethylresorcinmethyläther, beim Methyliren von Benzoresorcin (KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* 28, 2305). Man behandelt das Produkt mit verd. Natronlauge, in der nur Benzomethylresorcin löslich ist. — Gelbe Prismen (aus Alkohol); glänzende, schwach gelbe Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 176°.

Methyläther $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)(OH).OCH_3$. *B.* Entsteht, neben Benzomethylresorcin (s. d.), beim Methyliren von Benzoresorcin (KOSTANECKI, TAMBOR). — Lange Nadeln und rhombische Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 125°. Unlöslich in Alkalien.

Methylätheracetat $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)(OCH_3).OC_2H_3O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 86° (KOSTANECKI, TAMBOR).

Diacetylbenzomethylresorcin $C_{18}H_{16}O_5 = C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)(OC_2H_3O)_2$. Seideglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 120° (KOSTANECKI, TAMBOR).

Dibenzoylbenzomethylresorcin $C_{28}H_{20}O_5 = C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)(OC_7H_5O)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 149° (KOSTANECKI, TAMBOR).

Methobenzoylphloroglucin $C_{14}H_{12}O_4 = (OH)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CH_3$. **Dimethyläther** $C_{16}H_{16}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(OH).CO.C_7H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Cotoïn mit Kali, Holzgeist und CH_3J (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 27, 417). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 138°.

Acetat $C_{18}H_{18}O_5 = C_2H_3O_2.C_6H_2(OCH_3)_2.CO.C_7H_7$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 150° (CIAMICIAN, SILBER).

4. ***Homobenzophenon*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$. Die beiden im Folgenden beschriebenen Verbindungen entstehen, neben Dioxybenzophenon u. s. w., beim Erhitzen von Rosanilin mit Wasser auf 270° (LIEBERMANN, *B.* 16, 1927). Dieselben leiten sich vom o- oder p-Phenyltolylketon ab.

a. **Diaminohomobenzophenon** $C_{14}H_{14}N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).NH_2$. Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt, unter Erweichen, etwas über 220°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in verdünnter HCl.

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{22}N_2O_3 = C_{14}H_{10}O(NH.C_7H_5O)_2$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 226°. Schwer löslich in Alkohol.

b. **Aminooxyhomobenzophenon** $C_{14}H_{13}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).NH_2$ (?). Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Löslich in verd. Salzsäure und verd. Kalilauge, schwer in verd. NH_3.

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{21}NO_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).NH(C_7H_5O)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193° (L.).

Benzoyltoluidin $C_{14}H_{13}NO = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3).NH_2$. **Phtalbenzoyltoluid** $C_{22}H_{15}NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3).N.C_8H_4O_2$. *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von 75 g Phtal-p-Toluid $CH_3.C_6H_4.N.C_8H_4O_2$ mit 45 g Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ auf 170 bis 180° (FRÖHLICH, *B.* 17, 2679) entstehen zwei isomere Verbindungen $C_{22}H_{15}NO_3$, die sich durch fraktionnirte Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig trennen lassen.

a. *α*-Derivat. Tetragonale Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 202°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Eisessig.

b. *β*-Derivat. Krystalle. Schmelzp.: 160°.

5. ***2-Methanoylbiphenyl, m-Acetylbiphenyl*** $CH_3.CO.C_6H_4.C_6H_5$. *B.* Beim allmählichen Uebergiefsen von 245 g $AlCl_3$ mit einem Gemisch aus 245 g Biphenyl, 300 g Acetylchlorid und 400 g CS_2 (ADAM, *A. ch.* [6] 15, 255). Entsteht auch bei vorsichtiger Oxydation von m-Aethylbiphenyl (ADAM). — Kurze Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 121°; Siedep.: 325—327°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. Geht durch Oxydation (mit CrO_3 und Eisessig) in m-Phenylbenzoësäure über.

p-Nitrophenylacetophenon $C_{14}H_{11}NO_3 = C_6H_4(NO_2).C_6H_4.CO.CH_3$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von Acetylchlorid in ein Gemenge aus p-Nitrophenylnitrosaminnatrium und Acetophenon (KÜHLING, *B.* 28, 525). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 90—94°. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

Acetyldiphenylenoxyd $C_{14}H_{10}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ CH_3.CO.C_6H_3 \end{matrix} \!\!> O$. *B.* Aus Diphenylenoxyd (gelöst in CS_2), Acetylchlorid und $AlCl_3$ (GALEWSKY, *A.* 264, 189). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 80—81°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Oxim $C_{14}H_{11}NO_2 = CH_3.C(N.OH).C_{12}H_7O$. Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145—146° (GALEWSKY).

6. ***Diphenyläthanon, Phenylbenzylketon, Desoxybenzoïn*** $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Glühen eines Gemenges von benzoësaurem und α-toluylsaurem Calcium (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 490; 8, 756). Aus α-Toluylsäure, Benzol und P_2O_5 (ZINCKE, *B.* 9, 1771). Aus α-Toluylsäurechlorid, Benzol und Chloraluminium (GRAEBE, BUNGENER, *B.* 12, 1080). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ (ZININ, *A.* 119, 180; 126, 218) oder von Chlorobenzil $C_6H_5.CCl_2.CO.C_6H_5$ (ZININ, *A.* 149, 375) mit Zink und Salzsäure. Beim Erhitzen von Benzoïn mit Zinkstaub oder von Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$ mit Wasser auf 180°; beim Behandeln von Toluylenhydrat $C_{14}H_{14}O$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) in der Kälte (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 59). Beim Behandeln von Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ mit alkoholischem Schwefelammonium (ZININ, *J. pr.* 33, 35), mit KHS (JENA, *A.* 155, 87) oder mit höchst konc. HJ (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 63, 770). Tolan löst sich, beim Erwärmen, in Vitriolöl; wird die Lösung mit Wasser destillirt, so entweicht Desoxybenzoïn (BEHAL, *A. ch.* [6] 15, 421). Auch bei 3stündigem Erhitzen von 1 Thl. Tolan mit 5 Thln. Wasser auf 325° entsteht Desoxybenzoïn (DESGREZ, *A. ch.* [6] 3, 241). Bei der Reduktion von Phenylbenzoylazomethylen $C_6H_5.CO.C(C_6H_5)N_2$, gelöst in Aether, mit Zinkstaub und Eisessig (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 549). — *D.* Man erhitzt 1 Vol. Bromstilben mit 4 Vol. Wasser 6 Stunden lang auf 180 bis 190° und krystallisirt das Produkt aus Alkohol um (LIMPRICHT, SCHWANERT). Man erhitzt 20 g Benzoïn mit 60 g Alkohol (von 75%) und 10 g granulirtem Zink zum Kochen, giefst 20 g mit Salzsäuregas gesättigten Alkohol (von 80%) hinzu und kocht 2—3 Stunden lang, bis eine Probe der Lösung, beim Erwärmen mit Wasser, keine Flocken von Benzoïn abscheidet. (In letzterem Falle muss noch salzsäurehaltiger Alkohol zugesetzt werden.) Man fügt schliefslich noch 10 g salzsäurehaltigen Alkohols hinzu, verdunstet auf die Hälfte, fällt die abgegossene Lösung mit heifsem Wasser und giefst vom gefällten Desoxybenzoïn sofort ab. Aus dem Filtrat krystallisirt Hydrobenzoïn aus. Das gefällte Desoxybenzoïn bringt man, durch Abkühlen, zum Erstarren, presst ab und destillirt es in Portionen von 10 g (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1296). — *D.* WACHTER, *B.* 25, 1728. — Grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°; Siedep.: 320—322° (kor.) (M., O.). Siedep.: 177,4—177,6° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, BERNS, *B.* 20, 1392). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol und Aether. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 186°, in Stilben $C_{14}H_{12}$ und dann in Bibenzyl $C_{14}H_{14}$ über. Wird von Natriumamalgam zu dem Pinakon $C_{28}H_{26}O_2$ und dann zu Diphenyläthanol $C_{14}H_{14}O$ reducirt. Das Pinakon $C_{28}H_{26}O_2$ entsteht auch beim Behandeln von Desoxybenzoïn mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Beim Erhitzen von Desoxybenzoïn mit Natriumäthylat (aber nicht mit Natriummethylat) auf 170° entstehen Diphenyläthanol und Stilben (SUDBOROUGH, *Soc.* 67, 604). Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) entstehen Benzil $C_{14}H_{10}O_2$, Nitrobenzil und p-Nitrobenzoësäure (ZININ, *A. Spl.* 3, 153). Rauchende HNO_3 erzeugt bei 0° o- und p-Nitrodesoxybenzoïn, Benzil und Benzoïn. PCl_5 erzeugt Chlorstilben $C_{14}H_{11}Cl$. Brom wirkt substituirend. Schwefel erzeugt bei 260° Tetraphenylthiophen $C_{28}H_{20}S$. Beim Kochen mit CS_2 und festem Kali entsteht Desaurin $C_{15}H_{10}OS$. Bleibt Desoxybenzoïn mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali an der Luft stehen, so werden Benzoësäure und Benzamaron $C_{35}H_{28}O_2$ gebildet. Erhitzt man beide Körper im Rohr auf 150°, so erhält man Toluylenhydrat und Diäthylcarbonbenzoësäure. $3C_{14}H_{12}O + 2C_2H_5.OH = 2C_{14}H_{13}(OH) + C_{18}H_{18}O_2 + H_2O$ (L., SCH.). Obgleich sich kein Natriumsalz des Desoxybenzoïns darstellen lässt, so erhält man doch aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und Alkyljodiden Alkylderivate des Desoxybenzoïns. Ebenso resultirt aus Desoxybenzoïn, C_2H_5ONa und Chloressigester der Ester $C_{16}H_{13}O_3.C_2H_5$.

Aus Desoxybenzoïn, C_2H_5.ONa und salpetriger Säure entsteht Benziloxim C_6H_5.C(N.OH).CO.C_6H_5. Aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und $CSCl_2$ entsteht Thiocarbonyldesoxybenzoïn $C_{14}H_{10}$O.CS. Aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und Brommalonsäureester (oder Bromdesoxybenzoïn) entsteht Bidesyl $C_{28}H_{22}O_2$. Aus Desoxybenzoïn, C_2H_5ONa und Jod resultirt Isobidesyl. Beim Stehen von Desoxybenzoïn mit Benzaldehyd und alkoholischem Kali entsteht Benzamaron $C_{35}H_{28}O_2$; aus Desoxybenzoïn, Acetophenon und alkoholischem Kali entsteht ein Körper $C_{36}H_{28}O_3$. Verbindet sich mit Hydrazin (bei 140°) zu Benzylphenylmethylenhydrazin $C_{14}H_{14}N_2$. Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 220° wird Aminodiphenyläthan NH_2.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5 gebildet.

Benzylphenylmethylenhydrazin $C_{14}H_{14}N_2$ = C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5):N.NH_2. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 140° von 5 g Desoxybenzoïn mit 1,3 g Hydrazinhydrat und einigen Tropfen absol. Alkohol (CURTIUS, BLUMER, *J. pr.* [2] 52, 136). — Lange Spieſse (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 62°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 wird Hydrazin abgespalten. Wird von Jod zu Bis-Benzylphenylazimethylen oxydirt.

Bis-Benzylphenylazimethylen, Benzylphenylketazin $C_{28}H_{24}N_2$ = [C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5):N—]$_2$. *B.* Beim Eintragen von 0,7 g Jod in eine alkoholische Lösung von 1 g Benzylphenylmethylenhydrazin (CURTIUS, BLUMER). — Strohgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°. Destillirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und $CHCl_3$.

Desoxybenzoïnoxim $C_{14}H_{13}$NO = C_6H_5.CH_2.C(N.OH).C_6H_5. Lange, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98° (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1298). Liefert mit PCl_5, in ätherischer Lösung, Phenylessigsäureanilid.

Chlordesoxybenzoïn $C_{14}H_{11}$ClO. a. 2^4-Chlordiphenyläthanon(1). C_6H_4Cl.CH_2.CO.C_6H_5. *B.* Bei 12stündigem Kochen von p-Chlorphenylessigsäurechlorid mit Benzol und $AlCl_3$ (PETRENKO, *B.* 25, 2240). — Schmelzp.: 133°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

b. 2-Chlordiphenyläthanon C_6H_5.CHCl.CO.C_6H_5. *B.* Bei 1—2 Minuten langem Erwärmen auf 70—80° von je 5 g Dichlordesoxybenzoïn mit verdünnter Essigsäure (3 Thle. Eisessig, 1 Thl. Wasser) und Eisenpulver (LACHOWICZ, *B.* 17, 1163). Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Phenylbenzoylazomethylen C_6H_5.CO.C(C_6H_5)N_2 (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 548). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 65° (C., L.). In jedem Verhältnis löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Wasser und Alkalien. Zersetzt sich bei der Destillation. Wird durch Essigsäure und Eisen zu Desoxybenzoïn reducirt. Wird von Salpetersäure zu Benzil oxydirt.

Dichlordesoxybenzoïn $C_{14}H_{10}Cl_2$O. a. 1,1-Dichlordiphenyläthanon, Chlorobenzil C_6H_5.CCl_2.CO.C_6H_5. *B.* Beim Erhitzen von Benzil mit etwas mehr als der äquivalenten Menge PCl_5 (ZININ, *A.* 119, 177). Beim Behandeln von Benzoïn C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5 mit viel PCl_5 (REDSKO, *Ж.* 21, 428). — Kurze, dicke, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 61° (LACHOWICZ, *B.* 17, 1162). Siedep.: 229—232° (i. D.) bei 45 mm (R.). Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Benzoylchlorid. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. Zerfällt, mit alkoholischer Silberlösung, in AgCl und Benzil. Wird, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Benzoësäure und Bittermandelöl zerlegt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° und leichter beim Erhitzen mit Alkohol tritt Spaltung in Salzsäure und Benzil ein. Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, geht es fast glatt in Desoxybenzoïn $C_{14}H_{12}$O über. Dagegen wird es, in essigsaurer Lösung, von Zinkstaub zuerst zu Desoxybenzoïn und endlich zu Stilben reducirt (ZININ, *J.* 1880, 614). Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200° wird Tolantetrachlorid $C_{14}H_{10}Cl_4$ gebildet (ZININ, *A.* 149, 374).

b. $1^3,2^3$-Dichlordiphenyläthanon(1), m-Dichlordesoxybenzoïn C_6H_4Cl.CH_2.CO.C_6H_4Cl. *B.* Aus Dichlorbenzil und alkoholischem $(NH_4)_2$S (KLIMONT, *Dissert.*) — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°.

2-Bromdiphenyläthanon(1), Bromdesoxybenzoïn, Desylbromid $C_{14}H_{11}$BrO = C_6H_5.CO.CHBr.C_6H_5. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Desoxybenzoïn (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 68). — Warzen. Schmelzp.: 50° (L., SCHW.); 54—55° (KNÖVENAGEL, *B.* 21, 1355). Leicht löslich in Aether und in heiſsem Weingeist. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 160°, in Benzil, Desoxybenzoïn und HBr. Auch beim Vermischen mit alkoholischer Silberlösung wird alles Brom (als AgBr) abgeschieden.

2,2-Dibromdesoxybenzoïn $C_{14}H_{10}Br_2$O = C_6H_5.CO.CBr_2.C_6H_5. *B.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf eine ätherische Desoxybenzoïnlösung (L., SCH.; ZININ, *A.* 126, 221). Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Phenylbenzoylazomethylen C_6H_5.CO.C(C_6H_5)N_2 in $CHCl_3$ (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 547). — Prismen. Schmelz-

punkt: 112°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol. Löslich in 8 Thln. kochendem Alkohol (von 85%) (Z.). Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 160°, in Benzil und HBr. Geht, beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in Desoxybenzoïn und Toluylenhydrat $C_{14}H_{14}O$ über. Durch alkoholische Silberlösung wird alles Brom ausgefällt und Benzil gebildet.

Isonitrosodesoxybenzoïn $C_6H_5.CO.C(N.OH).C_6H_5$ s. Benzil.

Nitrodesoxybenzoïn $C_{14}H_{11}(NO_2)O$. a. o-Nitroderivat. *B.* Entsteht, neben dem p-Nitroderivat, Benzil und Benzoïn, beim Behandeln von Desoxybenzoïn bei 0° mit rauchender HNO_3 (NEY, *B.* 21, 2448; LIST, *B.* 26, 2452). Man lässt das ölige Produkt mehrere Wochen lang im Kältegemisch stehen, saugt ab und krystallisirt die zurückgebliebenen Krystalle fraktionnirt aus Eisessig und Alkohol um. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 73—74° (L.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Wird von NH_3 + Zinkstaub zu Py 2-Phenylindol reduzirt. Wird von CrO_3 + Eisessig zu o-Nitrobenzyl oxydirt. Die alkoholische Lösung wird durch Kalilauge blau gefärbt.

Oxim $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.C(N.OH).C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 118° (LIST).

b. p-Nitroderivat. *D.* Man trägt in kleinen Antheilen (zu $^1/_8$ g) Desoxybenozoïn in (5 Thle.) durch Eis abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,475) ein und fällt die Lösung mit Wasser. Der Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit Aether gewaschen und hierauf aus Alkohol umkrystallisirt (GOLUBEW, *Ж.* 11, 99). Beim Kochen von p-Nitrophenylessigsäurechlorid mit Benzol und $AlCl_3$ (PETRENKO, *B.* 25, 2242). — Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 140—142° (G.); 145° (P.). Löst sich in 597 Thln. kaltem und 22,5 Thln. kochendem Alkohol (von 95%). Sehr schwer löslich in kochendem Aether, ziemlich löslich in kochendem Eisessig oder Toluol. Giebt mit alkoholischem Kali eine violette Färbung. Wird von CrO_3 zu Benzoësäure und p-(?)Nitrobenzoësäure oxydirt.

Oxim $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.C(N.OH).CH_2.C_6H_4.(NO_2)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 107° (NEY, *B.* 21, 2449; 105° (LIST).

Dinitrodesoxybenzoïn $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O$. *B.* Entsteht in drei isomeren Modifikationen beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Desoxybenzoïn in 5 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) bei 0° (GOLUBEW, *Ж.* 13, 23). Man giefst die Lösung in Eiswasser, wäscht den Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn, um beigemengtes Harz zu entfernen, zunächst aus Aether und dann aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol um. Dann löst man das Gemenge in kochendem, mit wenig Essigsäure angesäuertem Alkohol und erhält, durch Abkühlen, zunächst grofse, gelbe Nadeln der γ-Modifikation. Man giefst ab und sammelt die später sich ausscheidenden kleinen Nadeln der α- und β-Modifikation, welche durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol getrennt werden. Die β- und γ-Modifikation entstehen nur in sehr kleiner Menge. — Dieselben drei Dinitrodesoxybenzoïne entstehen beim Auflösen des harzigen Nebenproduktes von der Darstellung des Mononitrodesoxybenzoïns in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48).

α-Modifikation. Kleine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 112—114°. Löslich in 565 Thln. kalten und in 12 Thln. kochenden Alkohols (von 95%); leicht löslich in kochendem Benzol oder Eisessig, sehr wenig in kochendem Aether. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure Isodinitrobenzil, m- und p-Nitrobenzoësäure.

β-Modifikation. Grofse, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 124—125°. Löslich in 780 Thln. kalten und in 24 Thln. kochenden Alkohols (von 95%). In kochendem Benzol oder Eisessig weniger löslich als die α-Modifikation. Giebt mit Sn oder HCl eine krystallisirte, bei 280° schmelzende Base, deren krystallisirtes Platinsalz der Formel $C_{14}H_{10}(NH_2)_2.2HCl.PtCl_4$ entspricht. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure m-Nitrobenzoësäure, aber kein Isodinitrobenzil.

γ-Modifikation. Grofse, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 154—155°. Löslich in 1497 Thln. kalten und in 53 Thln. kochenden Alkohols. Giebt mit Sn und HCl eine krystallisirte, oberhalb 280° schmelzende Base. Bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure wird nur Isodinitrobenzil erhalten.

Aminodesoxybenzoïn $C_{14}H_{11}(NH_2)O$. a. p-Aminodesoxybenzoïn $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4(NH_2)$. *B.* Beim Behandeln von Nitrobenzil $C_{14}H_9(NO_2)O_2$ (GOLUBEW, *Ж.* 6, 114) oder von Nitrodesoxybenzoïn (GOLUBEW, *Ж.* 11, 101) mit Zinn und Salzsäure. — Dünne Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 95°. Destillirt unzersetzt (NEY, *B.* 21, 2449). Löslich in 302 Thln. kochenden Wassers, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. — $C_{14}H_{13}NO.HCl$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol), Ziemlich löslich in heifsem Wasser, schwerer in Alkohol. 1 Thl. löst sich in 396 Thln. kalten Wassers. — $(C_{14}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_{14}H_{13}NO)_2.H_2SO_4$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt nicht bei 230°.

Oxim $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.C(N.OH).CH_2.C_6H_4.NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 141° (NEY, *B.* 21, 2449).

b. 1-Aminodiphenyläthanon(2), Desylamin $C_6H_5.CO.CH(NH_2).C_6H_5$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 1 Thl. Desylphtalamidsäure (s. u.) mit 4 Thln. konc. HCl (NEUMANN, *B.* 23, 996). Beim Behandeln von Benzilmonoxim mit salzsaurem Zinnchlorür (BRAUN, *B.* 22, 557). — Sehr unbeständige Krystalle. — $C_{14}H_{13}NO.HCl$ Nadeln. Schmelzpunkt: 210°. Schwer löslich in HCl. — $(C_{14}H_{13}NO.HCl)_2$. Gelbbraune Krystalle. Schmilzt bei 192—193° unter Aufschäumen. — Pikrat $C_{14}H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe, schwer lösliche Krystalle.

Desylanilid, Anilbenzoïn $C_{20}H_{17}NO = C_6H_5CO.CH(NH.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Bei 3- bis 4stündigem Erhitzen von je 10 g Benzoïn mit 5 g Anilin (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 2) auf 100° (LACHOWICZ, *M.* 14, 280). $C_{14}H_{12}O_2 + C_6H_5.NH_2 = C_{20}H_{17}NO + H_2O$. Man reibt das Produkt mit Alkohol an, filtrirt und krystallisirt es wiederholt aus Alkohol um. Beim Versetzen einer Lösung von 5 g Desylbromid $C_6H_5.CO.CHBr.C_6H_5$ in 15 ccm Alkohol mit 3,4 g Anilin (BISCHLER, FIREMAN, *B.* 26, 1337). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97—98°. Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton. Beim Kochen mit Anilin und etwas salzsaurem Anilin entsteht Diphenylindol $C_{10}H_{15}N$. Beim Erhitzen mit 3,4-Toluylendiamin entsteht Diphenyltoluchinoxalin. Zerfällt, beim Kochen mit Mineralsäuren, nur theilweise unter Abspaltung von Anilin. Mit Sn + HCl oder mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Desoxybenzoïn. Beim Glühen mit Zinkstaub werden Anilin, Benzaldehyd und wenig Desoxybenzoïn gebildet. Natriumamalgam erzeugt Hydrobenzoïnanilid. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali färbt sich die Lösung purpurviolett. Bildet mit Säuren wenig beständige Salze. — $C_{20}H_{17}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 185° (L.).

Nitrosoderivat $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.CO.CH(N.NO.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Desylanilid mit $NaNO_2$ und dann tropfenweise mit HCl (VOIGT). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 140° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in Aceton und Benzol.

Acetylderivat $C_{22}H_{19}NO_2 = C_6H_5.CO.CH[N(C_2H_3O).C_6H_5].C_6H_5$. *B.* Beim Aufkochen von Desylanilid mit Essigsäureanhydrid (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 9; BISCHLER, FIREMAN). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether.

Bromdesylanilid $C_{20}H_{16}BrNO = C_6H_5.CO.CH(NH.C_6H_4Br).C_6H_5$ (?). *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine ätherische Lösung von Desylanilid (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 10). — Kleine, gelbliche Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 167—168°.

Hydrobenzoïnanilid $C_{20}H_{19}NO = C_6H_5.CH(OH).CH(NH.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine auf 70° gehaltene Lösung von Desylanilid in Alkohol (von 90%) (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 13). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 119°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in Aether und Benzol, sehr wenig in heifsem Wasser. Liefert ein ziemlich beständiges, bei 177° schmelzendes Sulfat.

Desyltoluid $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5.CO.CH.(NH.C_6H_4.CH_3).C_6H_5$. a. o-Derivat. *B.* Bei ¾stündigem Erhitzen auf 150° gleicher Theile Benzoïn und o-Toluidin (BANDROWSKI, *M.* 9, 693) — Citronengelbe, sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

b. p-Derivat. *B.* Aus Benzoïn und p-Toluidin bei 210° (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 16), bei 140° (LACHOWICZ, *M.* 14, 288). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 5 g Desylbromid mit 4 g p-Toluidin (BISCHLER, FIREMAN, *B.* 26, 1338). — Intensiv gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in Benzol. Beim Kochen mit Anilin wird 2,3-Diphenylindol gebildet. Bei der Einwirkung von $KMnO_4$ entstehen Benzoësäure und p-Toluidin. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird Benzoësäure gebildet. — $C_{21}H_{19}NO.HCl$. Krystallmasse. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

Acetylderivat $C_{23}H_{21}NO_2 = C_{21}H_{18}O.N.C_2H_3O$. Runde Scheiben oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150° (B., F.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Benzol.

Nitrodesyltoluid $C_{21}H_{18}N_2O_3 = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$ (?). *B.* Man erwärmt 1 Thl. p-Desyltoluid mit 30 Thln. Salpetersäure, bis die aufschwimmende ziegelrothe Masse anfängt flüssig zu werden (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 18). Man giefst die Masse sofort in Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag wiederholt aus Alkohol und dann aus alkoholhaltigem Aceton um. — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 153°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton.

Dinitrodesyltoluid $C_{21}H_{17}N_3O_5 = C_6H_5.CO.CH[NH.C_7H_5(NO_2)_2].C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. p-Desyltoluid mit 30 Thln. Salpetersäure (1,2), bis die aufschwimmende Masse braun geworden ist (VOIGT). Man gieſst das Produkt sofort in kaltes Wasser, kocht den Niederschlag mit Alkohol aus und krystallisirt ihn dann aus Aceton um. — Goldgelbe Schuppen (aus Aceton). Schmelzp.: 195°. Ziemlich leicht löslich in Aceton.

p-Hydrobenzoïntoluid $C_{21}H_{21}NO = C_6H_5.CH(OH).CH(NH.C_7H_7).C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Natriumalgam in ein warmes Gemisch aus p-Desyltoluid und Alkohol (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 21). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

Desyl-β-Naphtalid $C_{24}H_{19}NO = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).NH.C_{10}H_7$. *B.* Beim Stehen einer mit 10,4 g β-Naphtylamin versetzten alkoholischen Lösung von 10 g Desylbromid (BISCHLER, FIREMAN, *B.* 26, 1339). Aus Benzil und β-Naphtylamin bei 215° (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 22). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131—132°. Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in Benzol. — $C_{24}H_{19}NO.HCl$. Nadeln.

Desylphtalamidsäure $C_{22}H_{17}NO_4 = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).NH.CO\ C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Desylphtalimid mit 1 Mol. Natronlauge (NEUMANN, *B.* 23, 995). — Schmilzt bei 168° unter Aufschäumen. — Ag.Ā. Niederschlag.

Desylphtalimid $C_{22}H_{15}NO_3 = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).N:C_8H_4O_2$. *B.* Aus 10 Thln. Bromdesoxybenzoïn $C_6H_5.CO.CHBr.C_6H_5$ und 7 Thln. Phtalimidkalium bei 100° (NEUMANN, *B.* 23, 995). — Kleine Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 157—158°. Fast unlöslich in Alkohol.

Diaminodesoxybenzoïn — s. β- und γ-Dinitrodesoxybenzoïn.

Oxim $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.C(N.OH).CH_2.C_6H_4NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 141° (NEY, *B.* 21, 2449).

Thiocarbonyldesoxybenzoïn, Desaurin $C_{15}H_{10}SO = C_6H_5.C(CS).CO.C_6H_5$. *B.* Aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und $CSCl_2$ (gelöst in Aether) (BERGREEN, *B.* 21, 350). — *D.* Man kocht ein Gemisch aus (1 Mol.) Desoxybenzoïn und (4 Mol.) festem KOH mit 15—20 Thln. CS_2 2½ Stunden am Kühler (V. MEYER, WEGE, *B.* 24, 3536). Man destillirt den CS_2 ab und wäscht den Rückstand erst mit Alkohol, dann mit Aether (WACHTER, *B.* 25, 1728). — Goldgelbe Nadeln. Erweicht bei 279° und schmilzt bei 285 bis 286°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn, leichter in heiſsem $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit tief blauvioletter Färbung. Bei längerem Kochen mit viel Anilin entstehen Desoxybenzoïn und Triphenylguanidin. Rauchende HNO_3 erzeugt m-Nitrobenzoësäure und zwei gegen 60° schmelzende **Nitrokörper** (WACHTER, *B.* 25, 1730). Durch Erhitzen von Desaurin mit HJ oder mit Zinkstaub entsteht Stilben.

p-Chlordesaurin $C_{15}H_9ClSO = C_6H_4Cl.C(CS).CO.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. p-Chlordesoxybenzoïn mit 2 Thln. KOH und 20—30 Thln. CS_2 (PETRENEKO, *B.* 25, 2241). — Gelbe Krystallmasse (aus Xylol). Schmelzp.: 280°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heiſsem Xylol. Die Lösung in Vitriolöl ist violett.

Diphenyläthanolon, Oxyphenylbenzylketon, Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$. *B.* Bittermandelöl, mit Cyankalium in Berührung, wandelt sich bald in das isomere Benzoïn um (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 276). Entsteht bei der Reduktion von Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ mit Eisen und Essigsäure, Zink und Salzsäure oder mit Kaliumsulfid. Bei der Oxydation von Hydrobenzoïn $C_{14}H_{12}(OH)_2$. — *D.* Man versetzt reines Bittermandelöl mit schwacher, alkoholischer Cyankaliumlösung (ZININ, *A.* 34, 186). Nach ZINCKE (*A.* 198, 151) erhitzt man 200 g reines (blausäurefreies) Bittermandelöl mit der Lösung von 20 g KCN (von 94—95%) in 800 g Weingeist (von 50%) kurze Zeit am Kühler und lässt erkalten. Das ausgeschiedene Benzoïn wird abgesogen und das Filtrat abermals mit etwas KCN erhitzt. — Sechsseitige Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137° (LIMPRICHT, JENA, *A.* 155, 89). Schmelzp.: 129—130°; Siedep.: 343—344° (DELACRE, *Privatmitth.*). Siedep.: 194° bei 12 mm und 108° bei 0 mm (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1326). Zersetzt sich etwas bei der Destillation; liefert bei dreimal wiederholter Destillation viel Bittermandelöl und daneben Benzil, Desoxybenzoïn und Wasser. $3C_{14}H_{12}O_2 = 2C_7H_6O + C_{14}H_{10}O_2$ (Benzil) $+ C_{14}H_{12}O$ (Desoxybenzoïn) $+ H_2O$. Dieselben Produkte entstehen, wenn Benzoïn dampfförmig durch eine glühende Röhre geleitet wird (ZININ, *B.* 6, 1207). LIMPRICHT und JENA beobachteten, in letzterem Falle, nur die Bildung von Bittermandelöl und Benzol. Benzoïn ist in kaltem Wasser unlöslich, es löst sich sehr wenig in kochendem Wasser, in kochendem Alkohol viel leichter als in kaltem. Benzoïn, über erhitztes Bleioxyd geleitet, liefert Benzil und Benzophenon (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* 16, 502). Wird von Chlor (LAURENT, *A.* 17, 88) oder Salpetersäure in Benzil übergeführt. Liefert

mit PCl_5 Chlorobenzil $C_{14}H_{10}Cl_2O$ und wenig α-Tolandichlorid $C_{14}H_{20}Cl_2$. Chromsäuregemisch oder Chamäleonlösung oxydiren zu Bittermandelöl und Benzoësäure (ZINCKE, *B.* 4, 839). Benzoïn reducirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung (E. FISCHER, *A.* 211, 215). Wird beim Schmelzen mit Aetzkali in Benzoësäure übergeführt. Beim Glühen von Benzoïn mit Natronkalk wird Benzol gebildet. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Desoxybenzoïn $C_{14}H_{12}O$, Stilben $C_{14}H_{12}$ und ein öliger Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$. Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, entstehen Desoxybenzoïn (ZININ, *A.* 126, 218) und daneben Desoxybenzoïnpinakon $C_{28}H_{24}(OH)_2$ und Hydrobenzoïn (GOLDENBERG, *A.* 174, 332). Bei der Reduktion durch Zinkstaub und Essigsäure entstehen α- und β-Desoxybenzoïnpinakon Desoxybenzoïn und Stilben. Mit Zinkstaub und Essigsäure von 50% erhält man dieselben Produkte, nur ist die Menge des Stilbens eine gröſsere, und nebenbei wird etwas Hydrobenzoïn $C_{14}H_{14}O_2$ gebildet (BLANK, *A.* 248, 5). Natriumamalgam reducirt zu Hydrobenzoïn; lässt man Natriumamalgam auf eine stets sauer gehaltene Lösung einwirken, so entsteht daneben Desoxybenzoïnpinakon (GOLDENBERG); ZAGUMENNY (*Ж.* 7, 47) erhielt, in letzterem Falle, nur Hydrobenzoïn. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 130° wird Bibenzyl gebildet. Zerfällt, beim Erhitzen mit Aethylalkohol und etwas Blausäure auf 200°, in Benzaldehyd und Benzoësäureäthylester (MICHAEL, PALMER, *Am.* 6, 193). Erhitzt man Benzoïn mit alkoholischem Kali an der Luft, so entstehen Benzoësäure, wenig Benzilsäure, Benzoïnäther $C_{28}H_{22}O_3$ (LIMPRICHT, JENA) und Aethylenbenzoïn $C_{30}H_{26}O_4$ (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 336). Erhitzt man mit alkoholischem Kali im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, so werden Benzoësäure, Hydrobenzoïn und Aethylbenzylsäure $C_{16}H_{16}O_3$ gebildet. Wirkt sehr konc., alkoholisches Kali bei 160° ein, so resultiren Benzoësäure, Stilben, ein Körper $C_{28}H_{26}O_2$ (Benzoïnpinakon?) und wenig Aethylbenzilsäure (L., J.). Benzoïn zersetzt sich, beim Kochen mit verdünnter, wässeriger Kalilauge, im Wasserstoffstrome, sehr langsam. Kocht man im Luftstrome, so wird die Lösung tiefviolett und später farblos, indem das Benzoïn in Benzil und schlieſslich in Benzilsäure übergeht (KLINGER, *B.* 19, 1868). Verwandelt sich, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130°, in ein Gemenge von Lepiden $C_{28}H_{20}O$, Benzil und einem Oel (ZININ). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Oxylepiden $C_{28}H_{20}O_2$ gebildet (LIMPRICHT, SCHWANERT). 5procentige Schwefelsäure wirkt erst bei höherer Temperatur in zugeschmolzenen Röhren ein und liefert Benzil, neben sehr wenig Lepiden (ZININ, *J.* 1880, 613). Vitriolöl wandelt Benzoïn in Benzil um. In Gegenwart von Vitriolöl verbindet sich Benzoïn mit Säurenitrilen, unter Wasseraustritt. $C_{14}H_{12}O_2 + CH_3.CN = C_{16}H_{13}NO$ (Diphenylmethyloxazol) $+ H_2O$. Benzoïn verbindet sich mit alkoholischem Ammoniak zu Benzoïnam $C_{28}H_{24}N_2O$, Tetraphenylazin $C_{28}H_{20}N_2$, Lophin u. a. Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 230° entsteht Benzoïnimid $C_{28}H_{20}N_2$. Beim Erhitzen von Benzoïn und Bittermandelöl, in alkoholischer Lösung, mit NH_3 entstehen Amarin und andere Körper. Verbindet sich, bei 200°, mit primären, aromatischen Basen, unter Wasseraustritt. Mit Anilin z. B. entsteht bei 200° Anilbenzoïn $C_{20}H_{17}NO$, das, durch Natriumamalgam, in Hydrobenzoïnanilid $C_{20}H_{19}NO$ umgewandelt wird. Beim Kochen mit Anilin und salzsaurem Anilin entsteht Py-2,3-Diphenylindol $C_{20}H_{15}N$. Verbindet sich mit Hydrazin zu Benzoïnhydrazin $C_{14}H_{14}N_2O$. Durch Kochen von Benzoïn mit Acetophenon und einer wässerigen Cyankaliumlösung entsteht Desylacetophenon $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$. Bei mehrtägigem Stehen, an der Luft, einer Lösung von Benzoïn und Aceton in alkoholischem Kali entsteht Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol $C_{24}H_{20}O_2$.

Methyläther $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.CH(OCH_3).C_6H_5$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 1 Thl. Benzoïn in 15 Thln. Holzgeist mit HCl-Gas, anfangs bei 30—40°, dann bei Zimmertemperatur und lässt einen Tag lang stehen (E. FISCHER, *B.* 26, 2413). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 49—50° (kor.). Destillirt, in kleinen Mengen, unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heiſsem Ligroïn. NHO_3 oxydirt zu Benzil. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Aethyläther $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH(OC_2H_5).CO.C_6H_5$. *D.* Man erhitzt 2—3 Stunden lang auf 150° je 1 g Natrium mit 4 g Benzoïn und 20 ccm Alkohol (von 92%). Der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt und nach 12 Stunden filtrirt. In das Filtrat geht nur Aethylbenzilsäure $C_{16}H_{16}O_3$ über. Den Filterrückstand löst man in Alkohol und erhält zunächst Krystalle von Hydrobenzoïn, dann von Benzoïnäthyläther und zuletzt von dem Körper $C_{28}H_{26}O_2$ (LIMPRICHT, JENA, *A.* 155, 96). — Prismen. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, nicht angegriffen.

Dieselbe (?) ***Verbindung*** entsteht durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzoïn mit HCl-Gas (E. FISCHER, *B.* 26, 2415). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 62° (kor.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heiſsem Ligroïn.

Benzoïnäther $C_{28}H_{22}O_3$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von Benzoïn mit alkoholischem Kali im Wasserbade, am Kühler (LIMPRICHT, JENA, *A.* 155, 94). $2C_{14}H_{12}O_2 = C_{28}H_{22}O_3 + H_2O$. — Kleine, warzenförmig vereinigte Krystalle. Schmelzp.: 157°.

Benzoïnacetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_2$. *B.* Aus Benzoïn und Acetylchlorid (ZININ, *A.* 104, 120). — Monokline Prismen oder Tafeln (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 92). Schmelzp.: 83° (PÄPCKE, *B.* 21, 1336). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung, in Essigsäure, Benzoësäure, Benzilsäure und Aethyldibenzoïn. Mit Natriumamalgam entsteht Hydrobenzoïn. Zerfällt, beim Erhitzen mit Anilin auf 200°, in Anilbenzoïn und Essigsäure, resp. Acetanilid (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 10).

Phenylcarbamat $C_{21}H_{17}NO_3 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{14}H_{11}O$. *B.* Aus Benzoïn und Phenylcarbonimid (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 280). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 163°.

o-Tolylcarbamat $C_{22}H_{19}NO_3 = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).O.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Säulen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 125° (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* 25, 1088).

Succinat $C_{32}H_{26}O_6 = (C_{14}H_{11}O_2)_2.C_4H_4O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoïn mit Succinylchlorid auf 100° (LUKANIN, *B.* 5, 331; vgl. JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 92). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2.

Benzoat $C_{21}H_{16}O_3 = C_{14}H_{11}(C_7H_5O)O_2$. Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125° (ZININ). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in 6 Thln. kochendem Alkohol (von 80%), leicht in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Benzoësäure und Benzilsäure.

$1^3,2^3$-Dichlordiphenyläthanolon, m-Dichlorbenzoïn $C_{14}H_{10}Cl_2O_2 = C_6H_4Cl.CO.CH(OH).C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von m-Chlorbenzaldehyd mit einigen Tropfen einer wässerigen KCN-Lösung (KIMONT, *Dissert.*) — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 65—67°.

Nitrobenzoïnbenzoat $C_{21}H_{15}(NO_2)O_3$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. Benzoïnbenzoat in 1½ Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ZININ). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Löslich in 12 Thln. kochenden Alkohols.

Ammoniakderivate des Benzoïns (ERDMANN, *A.* 135, 181). a. **Benzoïnam** $C_{28}H_{24}N_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoïn mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 26, 666). $2C_{14}H_{12}O_2 + 2NH_3 = C_{28}H_{24}N_2O + 3H_2O$. Der Röhreninhalt wird abfiltrirt; im Filtrate befindet sich Benzoïnimid. Das Ausgeschiedene kocht man mit Alkohol aus, wobei etwas Lophin in Lösung geht. — Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen (JAPP, WILSON, *Soc.* 49, 825). Unlöslich in Wasser und Aether. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, leichter in kochendem Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen über 120°, in Bittermandelöl und Amarin. Benzoïnam löst sich in salzsäurehaltigem Alkohol und wird daraus durch NH_3 gefällt. Die saure, alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das auf Zusatz von Wasser ausfällt.

Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Benzoïn erhielt LAURENT (*Berz. Jahresb.* 18, 354) einen krystallisirten Körper, den er als Benzoïnamid $C_{21}H_{18}N_2$ bezeichnete. Derselbe scheint nur Benzoïnam gewesen zu sein.

b. **Benzoïnidam** $C_{28}H_{23}NO_2$ (?). *B.* Aus Benzoïn und NH_3 (ERDMANN). Entsteht besonders bei mehrwöchentlichem Stehen von Benzoïn mit alkoholischem NH_3, in der Kälte, bei Luftabschluss (JAPP, WILSON). Wird von den anderen, gleichzeitig entstandenen Produkten, durch Schlämmen getrennt. — Kleine Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 199°. Wird durch Vitriolöl nicht gefärbt.

$\alpha\beta$-Diphenylacetylenureïn, Tolanureïn $C_{15}H_{12}N_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C.N \\ \because \\ C_6H_5.C.O \end{matrix}\!\!>\!C.NH_2$. *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 105° von 30 g Benzoïn mit 10 g Harnstoff und 30 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* 261, 135). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 202—203° (A., SCHW.). Wird durch Vitriolöl kirschroth gefärbt. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Benzoësäure und Benzilsäure. Mit Chromsäuregemisch wird ab-Dibenzoylharnstoff gebildet.

Diphenylacetylenmethylureïn $C_{16}H_{14}N_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.CH_3 \\ \because \\ C_6H_5.C.NH \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 275° von 8,5 g Benzoïn mit 5 g Methylharnstoff und 10 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, MÜLLER, *A.* 284, 33). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 290°. Unlöslich in Aether u. s. w. Die alkoholische Lösung fluorescirt violett.

Diphenylacetylenphenylureïn $C_{21}H_{16}N_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.C_6H_5 \\ \because \\ C_6H_5.C.NH \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Bei 5stündigem

Erhitzen auf 240° von 9,4 g Benzoïn mit 5 g Phenylharnstoff und 10 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, MÜLLER, *A.* 284, 34). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 290°.

Diphenylacetylen-β-Naphtylureïn $C_{25}H_{18}N_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.C_{10}H_7 \\ C_6H_5.C.NH \end{matrix} > CO$. Nädelchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 280° (ANSCHÜTZ, MÜLLER, *A.* 284, 35).

αβ-**Diphenylglyoxalin-μ-thiol** $C_{15}H_{12}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.C.N \\ C_6H_5.C.S \end{matrix} > C.NH_2$. *B.* Aus Benzoïn, Thioharnstoff (und Alkohol) bei 145° (ANSCHÜTZ, GELDERMANN). Bei 3stündigem Erhitzen auf 130° von 30 g Benzoïn mit 12 g $NH_4.SCN$ und 30 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* 284, 12). — Krystalle. Schmilzt nicht bei 220°. Schwer löslich in Alkohol. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht erst das Disulfid $C_{30}H_{22}N_4S_2$ und dann die Sulfonsäure $C_{15}H_{12}N_2SO_3$. Mit HNO_3 entsteht Benzil; mit CrO_3: Dibenzoylharnstoff.

αβ-**Diphenylglyoxalin-μ-Disulfid** $C_{30}H_{22}N_4S_2 = C(C_6H_5):C(C_6H_5)N:C(NH)S.S.C(NH).N:C(C_6H_5).C.C_6H_5$. *B.* Aus 5 g Natronsalz des *αβ*-Diphenylglyoxalinthiols mit 50 ccm absol. Alkohol und 25 g Jod, gelöst in Alkohol (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* 284, 17). Bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von *αβ*-Diphenylglyoxalinthiol mit $KMnO_4$ (A., SCH.). — Seideglänzende, gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 300°, ohne zu schmelzen.

αβ-**Diphenylglyoxalin-μ-Methylsulfid** $C_{16}H_{14}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.C.N \end{matrix} > CS.CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei kurzem Erwärmen von 10 g Diphenylglyoxalinthiol mit 20 g Holzgeist und 6 g CH_3J (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* 284, 14). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 233—234°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in Aether und $CHCl_3$, fast unlöslich in Wasser. $PtCl_4$ erzeugt einen orangefarbenen, krystallinischen Niederschlag. — $C_{16}H_{14}N_2S.HJ + CH_3.OH$. Trimetrische (MILCH, *A.* 284, 14) Säulen; Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 201—202°.

αβ-**Diphenylglyoxalin-μ-Aethylsulfid** $C_{17}H_{16}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.C.N \end{matrix} > C.S.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol von 90%). Schmelzp.: 181—182° (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* 284, 16).

αβ-**Diphenyl-ν-Aethylglyoxalin-μ-thiol** $C_{17}H_{16}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.C_2H_5 \\ C_6H_5.C.N \end{matrix} > C.SH$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 185° von 4 g Aethylthioharnstoff mit 3 g Benzoïn und 10 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, MÜLLER, *A.* 284, 26). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 240°.

αβ-**Diphenyl-ν-Aethylglyoxalin-μ-Methylsulfid** $C_{18}H_{18}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.C_2H_5 \\ C_6H_5.C.N \end{matrix} > C.S.CH_3$. *B.* Aus *αβ*-Diphenyl-ν-Aethylglyoxalin-μ-thiol, gelöst in alkoholischer Kalilauge, und CH_3J (ANSCHÜTZ, MÜLLER, *A.* 284, 27). — Schmelzp.: 106°.

αβ-**Diphenyl-ν-Allylglyoxalinthiol** $C_{18}H_{16}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.C_3H_5 \\ C_6H_5.C.N \end{matrix} > C.SH$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 155° von 5 g Allylthioharnstoff mit 9 g Benzoïn und 10 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, MÜLLER, *A.* 284, 28). — Nadeln. Zersetzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2, ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $K.C_{18}H_{15}N_2S$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol).

αβν-**Triphenylglyoxalin-μ-thiol** $C_{21}H_{16}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.C_6H_5 \\ C_6H_5.C.N \end{matrix} > C.SH$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 165° von 4,9 g Phenylthioharnstoff mit 6 g Benzoïn und 10 ccm Alkohol (von 96%) (ANSCHÜTZ, MÜLLER, *A.* 284, 29). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 290°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Aceton und Benzol; sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. — $K.C_{21}H_{15}N_2S$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 225°. Liefert mit Jod das Disulfid $C_{42}H_{30}N_4S_2$.

Methyläther $C_{22}H_{18}N_2S = C_{21}H_{15}N_2S.CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Triphenylglyoxalinthiol und CH_3J (ANSCHÜTZ, MÜLLER). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 177°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

Aethyläther $C_{23}H_{20}N_2S = C_{21}H_{15}N_2S.C_2H_5$. Stark glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155° (ANSCHÜTZ, MÜLLER).

$\alpha\beta\nu$-**Triphenylglyoxalin-μ-Disulfid** $C_{42}H_{30}N_4S_2 = \left(\begin{matrix} C_6H_5.C.N.C_6H_5 \\ \cdot\cdot \quad >CS- \\ C_6H_5.C.N \end{matrix}\right)_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von 5 g des Kaliumsalzes des $\alpha\beta\nu$-Triphenyloxalinthiols, gelöst in 20 ccm absol. Alkohol, mit 1,8 g Jod (ANSCHÜTZ, MÜLLER, *A.* 284, 31). — Gelbe Kryställchen (aus Alkohol).

$\alpha\beta$-**Diphenyl-$\nu\beta$-Naphtylglyoxalin-μ-thiol** $C_{25}H_{18}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.C_{10}H_7 \\ \cdot\cdot \quad >C.SH \\ C_6H_5.C.N \end{matrix}$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 205° von 6 g Naphtylthioharnstoff mit 3,2 g Benzoïn und 10 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, MÜLLER, *A.* 284, 32). — Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w.

$\alpha\beta$-**Diphenylglyoxalin-μ-Sulfonsäure** $C_{15}H_{12}N_2SO_3 + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C.NH \\ C_6H_5.\ddot{C}.N \end{matrix} > C.SO_3H + H_2O$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 25 g $KMnO_4$, gelöst in 750 ccm Wasser, in eine Lösung von 20 g $\alpha\beta$-Diphenylglyoxalin-μ-thiol in 2 l Natronlauge (von 2%) (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* 284, 18). — Nadeln (aus Alkohol von 70%). Schmelzp.: 271—273°. Wird von konc. HCl bei 200° nicht verändert.

Benzoïnhydrazin $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.CH(OH).C(C_6H_5):N.NH_2$. *B.* Bei 4stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 40 g Benzoïn mit 11,5 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, BLUMER, *J. pr.* [2] 52, 124). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Wird durch Säuren sofort in Benzoïn und Hydrazin zerlegt. Beim Erhitzen auf 110° entstehen Bis-Benzoylphenylazimethylen und die Verbindungen $C_{28}H_{20}N_2$ und $C_{28}H_{23}N_3$. Bei mehrtägigem Kochen mit Alkohol entstehen ebenfalls diese 3 Körper, neben der Verbindung $C_{28}H_{20}N_4$. — $Na.C_{14}H_{13}N_2O$. Gelbrothes Krystallpulver, schwer löslich in heißem Alkohol. — $Na_2.C_{14}H_{12}N_2O$. Gelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Acetylderivat $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{14}H_{12}O:N.NH.C_2H_3O$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Benzoïnhydrazin mit ½ Mol. Essigsäureanhydrid (C., BL.). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 132°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether.

Benzalbenzoïnazin $C_{21}H_{18}N_2O = C_{14}H_{12}O:N.N:CH.C_6H_5$. *B.* Bei 10tägigem Stehen einer alkoholischen Benzoïnhydrazinlösung mit (1 Mol.) Benzaldehyd (C., BL., *J. pr.* [2] 52, 129). — Perlmutterglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitrobenzalbenzoïnazin $C_{21}H_{17}N_3O_3 = C_{14}H_{12}O:N.N:CH.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Nitroderivat. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195° (C., BL.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

b. m-Nitroderivat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192° (C., BL.). Schwer löslich in Aether.

Cumialbenzoïnazin $C_{24}H_{24}N_2O = C_{14}H_{12}O:N.N:CH.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Aus Benzoïnhydrazin und Cuminaldehyd (C., BL.). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether.

Bis-Benzoylphenylazimethylen $C_{28}H_{20}N_2O_2 = [C_6H_5.CO.C(C_6H_5):N-]_2$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von Benzoïnhydrazin auf 180° (CURTIUS, BLUMER, *J. pr.* [2] 52, 132). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Stehen mit Vitriolöl, in Benzil und Hydrazin. Wird, durch Zinkstaub und Eisessig, in NH_3 und Phenylbenzylketon zerlegt. Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf 130° entsteht Diphenyl-Bis-Hydrazimethylen $C_{14}H_{14}N_4$.

Verbindung $C_{28}H_{20}N_2$. *B.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{28}H_{23}N_3$ und Bis-Benzoylphenylazimethylen, bei 5stündigem Erhitzen von Benzoïnhydrazin auf 110° (CURTIUS, BLUMER, *J. pr.* [2] 52, 125). Beim Umkrystallisiren des Produktes aus Alkohol krystallisirt erst die Verbindung $C_{28}H_{20}N_2$. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 246°. Sublimirt unzerzetzt. Schwer löslich in Alkohol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl.

Verbindung $C_{28}H_{23}N_3$. *B.* Siehe die Verbindung $C_{28}H_{20}N_2$ (CURTIUS, BLUMER). — Schmelzp.: 261°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol.

Benzoïnketazin $C_{28}H_{24}N_2O_2 = C_6H_5.CH(OH).C(C_6H_5):N.N:C(C_6H_5).CH(OH).C_6H_5$. *B.* Wurde einmal erhalten bei wochenlangem Stehen von Benzoïn mit Hydrazinhydrat (CURTIUS, BLUMER, *J. pr.* [2] 52, 132). — Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol, schwer in Aether. Wird, durch Kochen mit verd. Säuren, in Benzoïn und N_2H_4 zerlegt.

Benzoïnoxim $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_5.C(N.OH).CH(OH).C_6H_5$. a. α-Derivat. *B.* Aus Hydroxylamin und Benzoïnlösung (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* 16, 504). — *D.* Man kocht 1 Stunde lang 5 g Benzoïn mit 20 ccm Weingeist und der wässerigen Lösung von 4 g $NH_3O.HCl$ und 2,2 g NaOH und fällt die Lösung durch Wasser (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* 20, 492). — Mikroskopische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 151—152°. Beim Lösen in Vitriolöl entsteht Pr-2-Phenylindoxyl. Bei der Reduktion entstehen zwei isomere Aminodiphenyläthanole $C_6H_5.CH(OH).CH(NH_2).C_6H_5$.

b. β-Derivat. Entsteht, dem neben α-Derivat, bei 2—3tägigem Stehen von (1 Mol.) Benzoïn mit (1 Mol.) Hydroxylaminhydrochlorid, (1 Mol.) Natron und verd. Alkohol (WERNER, *B.* 23, 2334). Man giefst in viel Wasser und säuert mit Essigsäure an. Nach 1—2 Tagen filtrirt man den Niederschlag ab und behandelt ihn, nach dem Trocknen, mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Aether. Den in den Aether übergegangenen Theil löst man in Alkohol, fällt die Lösung mit Wasser und behandelt den Niederschlag in derselben Weise noch zweimal mit Aether. — Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 98—99°. Wird durch 2—3stündiges Behandeln mit Salzsäuregas, in ätherischer Lösung, z. Th. in das α-Derivat übergeführt.

Benzoïnmethylätheroxim $C_{15}H_{15}NO_2 = C_6H_5.C(:N.OH).CH(OCH_3).C_6H_5$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130—132° (E. FISCHER, *B.* 26, 2474). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

Tolansulfid, Tolallylsulfür, Dithiooxylepiden $C_{14}H_{10}S = \begin{matrix} C_6H_5.C \diagdown \\ C_6H_5.\ddot{C} \diagup \end{matrix} S$. *B.* Entsteht, neben Stilben und Thionessal, bei der trockenen Destillation von Benzylsulfid, Benzyldisulfid (MÄRCKER, *A.* 136, 94) oder von Benzylidensulfid (FLEISCHER, *A.* 140, 239). — *D.* Man destillirt Benzylsulfid, fängt das bei 330—360° Siedende getrennt auf und krystallisirt es wiederholt aus Alkohol (FORST, *A.* 178, 374) oder aus Essigäther (DORN, *A.* 153, 352) um. — Blättchen. Schmelzp.: 172—173°; Siedep.: 350—360° (i. D.). In heifsem Alkohol schwerer löslich als Stilben, etwas leichter löslich in Ligroïn, noch leichter in $CHCl_3$ und Aether. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure (FORST; vgl. BARBIER, *B.* 7, 1036). Bei der Oxydation von Chromsäuregemisch entsteht Benzoësäure. Von Salzsäure und Kaliumchlorat wird Tolallylsulfür in Oxylepiden übergeführt.

Sulfid $C_{14}H_8S_2$ (?). *B.* Bei der trockenen Destillation von Chlorbenzylsulfid $(C_6H_4Cl.CH_2)_2S$ (PAULY, *A.* 167, 187). $2C_{14}H_{12}Cl_2S = C_{14}H_8S_2 + 2C_6H_4.Cl.CH_3 + 2HCl$. — Krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 208°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Eisessig; sehr leicht in Aether, Benzol und CS_2.

Pikrat $C_{14}H_8S_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 146°.

Trichlorsulfid $C_{14}H_5Cl_3S_2$. *B.* Beim Behandeln des Sulfids $C_{14}H_8S_2$ mit HCl und $KClO_3$ (PAULY). — Rothe Flocken aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

Dibromsulfid $C_{14}H_6Br_2S_2$. *B.* Beim Erhitzen des Sulfids $C_{14}H_8S_2$ mit Brom und Wasser auf 180° (P.). — Krystallinische Krusten, schmilzt nicht bei 250°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Aether, leicht in siedendem Benzol.

Dinitrosulfid $C_{14}H_6(NO_2)_2S_2$. *B.* Bei gelindem Erwärmen des Sulfids $C_{14}H_8S_2$ mit koncentrirter Salpetersäure (P.). — Gelbes Pulver, kaum löslich in heifsem Alkohol und Aether.

Monosulfid $C_{14}H_8S$. *B.* Beim Erhitzen des Sulfids $C_{14}H_8S_2$ mit metallischem Natrium (P.). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Weingeist.

Hydrosulfid $C_{14}H_{10}S$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Benzollösung des Sulfids $C_{14}H_8S_2$, unter Zusatz von Salzsäure (P.). — Kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Ist Tolallylsulfür (?).

Verbindung $C_{36}H_{28}O_3$. *B.* Bei zweitägigem Stehen im offenen Kolben von 5 g Desoxybenzoïn mit 3 g Acetophenon und 1 g KOH, gelöst in Alkohol (KLINGEMANN, *A.* 275, 81). — Nadeln. Schmelzp.: 198°.

2⁴-Phenyloläthanon(1)-Phenyl, p-Oxydesoxybenzoïn $C_{14}H_{12}O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Man löst (2 g) salzsaures p-Aminodesoxybenzoïn in (700—800 ccm) heifsem Wasser, unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, kocht und tröpfelt eine verd. Lösung von 0,6 g $NaNO_2$ hinzu und kocht noch eine halbe Stunde (NEY, *B.* 21, 2449). — Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 129°. Löslich in Natron. — $Na.C_{14}H_{11}O_2$. Feine Nadeln (aus Wasser).

Methyläther $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemenge von (5 g) Anisol und einer Lösung von (5 g) Phenylessigsäurechlorid in 20 g CS_2 (NEY, *B.* 21, 2450). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°; Siedep.: 360°.

Oxim $C_{15}H_{15}NO_2 = C_6H_5.C(NOH).CH_2.C_6H_4.OCH_3$. Schmelzp.: 111° (NEY).

Acetylderivat $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4O.C_2H_3O$. *B.* Beim Erwärmen von Oxydesoxybenzoïn mit $CH_3.COCl$ (NEY, *B.* 21, 2450). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 87°. Liefert mit Thiophosgen, bei Gegenwart von Natriumäthylat, einen kanariengelben Körper $C_{16}H_{12}(CS)O_3$.

Thiocarbonylmethyläther $C_{16}H_{12}O_2S = C_6H_5.CO.C(CS)C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Oxydesoxybenzoïnmethyläther mit $CSCl_2$ und Natriumäthylat (NEY, 21, 2452). — Gelb. Die Lösung in $CHCl_3$ fluorescirt. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Bisphenyloläthanon, Dioxyphenylbenzylaceton $OH.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.OH$. **Dimethyläther, Desoxyanisoïn** $C_{16}H_{16}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Kochen von Hydranisoïn $C_{16}H_{18}O_4$ (s. Bd. II, S. 1118) mit verd. H_2SO_4 (ROSSEL, *A.* 151, 40, 42). Man tröpfelt 20 g Vitriolöl + 5 g H_2O in ein Gemisch aus 5 g p-Tolandioldimethyläther $CH_3O.C_6H_4.C:C.C_6H_4.OCH_3$ und 150 g Eisessig, erwärmt einige Stunden auf 40—50° und gießt dann in Eiswasser (WIECHELL, *A.* 279, 339). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108—109° (W.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Oxim $C_{16}H_{17}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.C(N.OH).C_6H_4.OCH_3$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 125° (W., *A.* 279, 340).

Diäthyläther, Desoxyphenetoïn $C_{18}H_{20}O_3 = C_{14}H_{10}O(OC_2H_5)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102° (W., *A.* 279, 343). Schwer löslich in Ligroïn.

Oxim $C_{18}H_{21}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CH_2.C(N.OH).C_6H_4.OC_2H_5$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 113° (W.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

$1^4,2^4$-Diphenyloläthanolon $C_{14}H_{12}O_4 = OH.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.OH$. **p-Dimethyläther, Anisoïn** $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Behandeln von Anisaldehyd mit alkoholischem Cyankalium (ROSSEL, *A.* 151, 33). — *D.* Man kocht zwei Stunden lang 10 g Anisaldehyd mit 8 g Wasser, 12 g Alkohol und 2 g KCN, fügt dann 2 g KCN hinzu und kocht noch $1^1/_2$—2 Stunden lang. Man schüttelt, gleich nach dem Kochen, 15—20 Minuten lang, unter Abkühlung (STIERLIN, *B.* 22, 377). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol (von 50 %) umkrystallisirt (BOESLER, *B.* 14, 327). — Nadeln. Schmelzp.: 109—110°. Kaum löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl zur blassgrünen Flüssigkeit, die beim Erwärmen gelb und dann purpurroth wird (charakteristisch). Liefert, bei der Oxydation mit FEHLING'scher Lösung, Anisil und mit Salpetersäure Anissäure.

Di-p-Methoxytolanureïn $C_{17}H_{16}N_2O_3 = \begin{matrix} CH_3O.C_6H_4.C.NH \\ CH_3O.C_6H_4.\ddot{C}.NH \end{matrix} \Big> CO$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 210° von Anisoïn mit Harnstoff (+ Alkohol) (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* 284, 25). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 280°. Wird durch Vitriolöl dunkelgrün gefärbt.

α-β-Methoxyphenylglyoxalin-p-thiol $C_{17}H_{16}N_2SO_2 = \begin{matrix} CH_3O.C_6H_4.C.NH \\ CH_3O.C_6H_4.\ddot{C}.N \end{matrix} \Big> C.SH$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 210° von Anisoïn mit Thioharnstoff (+ Alkohol) (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* 284, 24). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 280°. Wird durch Vitriolöl gelbgrün gefärbt.

Piperonyloïn $C_{16}H_{12}O_6 = CH_2\Big<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big>C_6H_3.CH(OH).CO.C_6H_3\Big<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\Big>CH_2$. *B.* Bei 6- bis 8stündigem Kochen von 5 g Piperonal mit 20 g Alkohol (von 50 %) und 2 g KCN (PERKIN, *Soc.* 59, 164; SMITH, *A.* 289, 324). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120° (P.); 118° (S.). Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether. Verd. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure.

Hexamethoxyldesoxybeznoïn $C_{20}H_{24}O_7 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CO.CH_2.C_6H_2(OCH_3)_3$. *B.* Man setzt zu einer heißen Lösung von Hexamethoxylbenzil $[(CH_3O)_3.C_6H_2.CO-]_2$ in Eisessig so lange Zinkstaub hinzu, bis die gelbgrüne Lösung farblos geworden ist (MARX, *A.* 263, 255). — Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 161—162°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

4. Ketone $C_{15}H_{14}O$.

1. ***Diphenylpropanon(1), Benzylacetophenon*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine essigsaure Lösung von Benzalacetophenon C_6H_5.

CH:CH.CO.C_6H_5 (SCHNEIDEWIND, *B.* 21, 1325). Man kocht einige Stunden lang, fällt dann mit Wasser, zieht den Niederschlag mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand. Beim Kochen von Benzylbenzoylessigsäureäthylester mit (3 Mol.) alkoholischem Kali (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 59, 1007). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72—73°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Aeufserst löslich in Alkohol und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu Benzoësäure und CO_2 oxydirt.

Oxim $C_{15}H_{15}NO = C_8H_9.C(N.OH).C_6H_5$. Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 87° (SCHNEIDEWIND); 82° (PERKIN, STENHOUSE). Sehr leicht löslich in Alkohol; leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

3-Chlordiphenylpropanon(1) $C_{15}H_{13}ClO = C_6H_5.CHCl.CH_2.CO.C_6H_5$. *D.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in ein gekühltes Gemisch aus 88 g Bittermandelöl und 100 g Acetophenon (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 2463). Man versetzt mit 20 ccm Eisessig und sätttgt wieder mit Salzsäuregas (ANSCHÜTZ, MONFORT, *A.* 284, 2). — Rhombische Blättchen (aus Aether). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 119—120°, bei langsamem Erhitzen bei 110—112°, unter Bildung von Benzylidenacetophenon. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Liefert, mit NH_3O, Diphenyldihydroisoxazol $C_{15}H_{13}NO$. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht Triphenylpyrazolin $C_{21}H_{18}N_2$.

2,3-Dichlordiphenylpropanon, **α,β-Dichlorbenzylidenacetophenon** $C_{15}H_{12}Cl_2O = C_6H_5.CHCl.CHCl.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylidenacetophenon, gelöst in Aether, und Chlor (GOLDSCHMIDT, *B.* 28, 2540). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Aether. Mit NH_3O entsteht Diphenyisoxazol $C_{15}H_{11}NO$.

3-Bromdiphenylpropanon(1), **β-Brom-ω-Benzylacetophenon** $C_{15}H_{13}BrO = C_6H_5.CHBr.CH_2.CO.C_6H_5$. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 110° (RUPE, SCHNEIDER, *B.* 28, 958).

2,3-Dibromdiphenylpropanon(1) $C_{15}H_{12}Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Diphenylpropenon in $CHCl_3$ (CL., CL.). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 156—157°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

Isonitrosobenzylacetophenon $C_{15}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CH_2.C(N.OH).CO.C_6H_5$. *B.* Bei zweitägigem Stehen eines Gemisches aus Benzylacetophenon, C_2H_5ONa und Isoamylnitrit (SCHNEIDEWIND, *B.* 21, 1326). Man fällt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und verdunstet die ätherische Lösung. Aus der wässerigen Lösung wird durch Essigsäure eine weitere Portion des Isonitrosoderivates gefällt. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 125—126°. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien.

3-p-Toluidinodiphenylpropanon(1) $C_{22}H_{21}NO = C_6H_5.CH(NH.C_6H_4.CH_3).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen bis zum Schmelzen von (1 g) 3-Chlordiphenylpropanon(1) mit (2,4 g) p-Toluidin (RUPE, SCHNEIDER, *B.* 28, 964). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether u. s. w. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Säuren, in p-Toluidin und Benzalacetophenon.

Bromderivat $C_{22}H_{20}BrNO$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von (1 Mol.) Brom in die Lösung von (1 Mol.) 3-p-Toluidinodiphenylpropanon(1) in $CHCl_3$ (RUPE, SCHNEIDER). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 100,5°.

3-Rhodandiphenylpropanon(1), **β-Rhodan-ω-Benzylacetophenon** $C_{16}H_{13}NSO = C_6H_5.CH(CNS).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 7,4 g 3-Chlordiphenylpropanon(1) mit 4,4 g CNSK und Alkohol (RUPE, SCHNEIDER, *B.* 28, 959). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 88—89°. Löslich in Alkohol u. s. w. mit himmelblauer Fluorescenz. Mit Phenylhydrazin entsteht Triphenylpyrazolin.

Phenylol-2,3-Dibrompropanonphenyl, **Oxyphenylphenyldibromäthylketon** $C_{15}H_{12}Br_2O_2 = OH.C_6H_4.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$. **Methyläther** $C_{16}H_{14}Br_2O_2 = CH_3.O.C_6H_4.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$. *B.* Aus $CH_3O.C_6H_4.CO.CH.CH.C_6H_5$, gelöst in CS_2, und Brom (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* 25, 3535). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°.

Aethyläther $C_{17}H_{16}Br_2O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$. *B.* Wie bei dem Methyläther (STOCKHAUSEN, GATTERMANN). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 150°.

Acetyloxybenzalacetophenondibromid $C_{17}H_{14}Br_2O_3 = C_2H_3O.OC_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$. a. o-Derivat. *B.* Aus (1 Mol.) Acetyl-2-Oxybenzalacetophenon, gelöst in CS_2, und (2 At.) Brom (BABLICH, KOSTANECKI, *B.* 29, 235). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135°. Ziemlich schwer löslich in (siedendem) Alkohol. Beim Kochen mit Kupferpulver (und Alkohol) wird Acetyl-2-Oxybenzalacetophenon zurückgebildet. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht α-Cumarylphenylketon.

b. m-Derivat. *B.* Wie das entsprechende o-Derivat (Bablich, Kostanecki. *B.* 29, 235). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171). Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

c. p-Derivat. Längliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (Bablich, Kostanecki, *B.* 29, 236).

5-Brom-2-Aethoxybenzalacetophenondibromid $C_{17}H_{15}Br_3O_2 = C_2H_5.O.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von (2 At.) Brom, gelöst in CS_2, in die Lösung von 5-Brom-2-Aethoxybenzalacetophenon in CS_2 (Kostanecki, Oppelt, *B.* 29, 247). Aus rohem 2-Oxybenzalacetophenonäthyläther, gelöst in CS_2, und Brom (K., O.). — Blättchen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 165°.

5-Bromacetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid $C_{17}H_{13}Br_3O_3 = C_2H_3O.O.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$. Beim Eintragen von (2 At.) Brom in die Lösung von 5-Bromacetyl-2-Oxybenzalacetophenon in CS_2 (Kostanecki, Oppelt, *B.* 29, 246). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol + und Alkohol). Schmelzp: 158—160°. Leicht löslich in heifsem Benzol, sehr schwer in kochendem Alkohol.

Phenyl-2,3-Dibrompropanondibromphenylol $C_{15}H_{10}Br_4O_2 = OH.C_6H_2Br_2.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Brom, gelöst in Eisessig, in die Lösung von o-Phenylcumarketon in Eisessig (Harries, Busse, *B.* 29, 379). — Nadeln (aus warmem Eisessig). Schmelzp.: 167—168°.

Diphenylisoxazol $C_{15}H_{11}NO = C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}CH.C.C_6H_5\\ O\,.\,N\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Eintragen von überschüssiger Natronlauge in die, mit (2 Mol.) $NH_3O.HCl$ versetzte, Lösung von (1 Mol.) 2,3-Dichlordiphenylpropanon in warmem, verd. Alkohol (Goldschmidt, *B.* 28, 2540). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Benzol. Unlöslich in starker HCl.

2. ***Diphenylpropanon(2), Dibenzylketon*** $CO(CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-toluylsaurem Calcium (Popow, *B.* 6, 560) im Schwefeldampfe (Apparat: Young, *Soc.* 59, 623). — Grofse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 33,9°; Siedep.: 330,6° (kor.) (Y.). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: Young. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Benzoësäure oxydirt. Zerfällt bei 360° z. Th. in Toluol und CO (Engler, Löw, *B.* 26, 1438). Beim Durchleiten von Luft durch, in Kalilauge vertheiltes, Dibenzylketon entsteht eine Säure $C_{15}H_{14}O_3$. Verbindet sich mit Phenol, in Gegenwart von H_2SO_4, zu $(C_6H_5.CH_2)_2.C(C_6H_4.OH)_2$. Wird von Zinkstaub (+ Essigsäure) nicht verändert. Wird von Natrium zu Dibenzylcarbinol reducirt. Liefert, mit Diäthyloxalat (+ Natriumäthylat) Oxalyldibenzylketon. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° entsteht Dibenzylmethan $CH_2(CH_2.C_6H_5)_2$ (?) (Graebe, *B.* 7, 1627).

Bromdibenzylketon $C_{15}H_{13}BrO = C_6H_5.CHBr.CO.CH_2.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 43—44° (Bourcart, *B.* 22, 1368). Leicht löslich in Alkohol.

Dibromdibenzylketon $C_{15}H_{12}Br_2O$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 110—111° (Bourcart, *B.* 22, 1368). Liefert, beim Erhitzen mit Alkohol und Magnesia, die Körper $C_{15}H_{10}O_2$ und $C_{15}H_{10}O$.

Tribromdibenzylketon $C_{15}H_{11}Br_3O = C_6H_5.CHBr.CO.CBr_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 81° (Bourcart). Schwer löslich in kaltem Ligroïn. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser, die Körper $C_{15}H_{10}O$ und $C_{30}H_{22}O_5$.

Tetrabromdibenzylketon $C_{15}H_{10}Br_4O = CO(CBr_2.C_6H_5)_2$. Schmelzp.: 84—85° (Bourcart). Leichter löslich in Ligroïn, als Tribromdibenzylketon. Liefert, mit Phenylhydrazin, die Verbindung $C_{15}H_{10}(N_2.C_6H_5)_2$.

Oxim $C_{15}H_{15}NO = (C_6H_5.CH_2)_2.C:N.OH$. Krystalle. Schmelzp.: 119,5° (Rattner, *B.* 21, 1316).

Tetrabenzyltrimethylentrisulfon $C_{31}H_{30}S_3O_6$
$= \begin{matrix}C_6H_5.CH_2.CH & SO_2 & C(CH_2.C_6H_5)_2\\ & SO_2.CH(CH_2.C_6H_5).SO_2 & \end{matrix}$ (?). *B.* Bei ½ stündigem Erhitzen auf 100° von Trimethylentrisulfon mit überschüssigem Benzylchlorid und alkoholischem Natron (Camps, *B.* 25, 245). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 171—172°.

3. ***1⁴-Methophenyläthanon(1)-Phenyl, Benzyl-p-Tolylketon, p-Methyldesoxybenzoïn*** $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Durch Behandeln eines Gemisches von α-Toluylsäurechlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid (Mann, *B.* 14, 1646). — Feine Blättchen. Schmelzp.: 107,5° (M.); 109° (Strassmann, *B.* 22, 1229). Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salzsäure, p-Toluylsäure und Terephtalsäure. Wird von Natrium (und Alkohol) zu Benzyltolylcarbinol $C_{15}H_{15}.OH$ reducirt; gleichzeitig wird eine Säure $C_{19}H_{20}O_2$ gebildet. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht (bei 160°) Benzyl-p-Tolylmethan $C_{15}H_{16}$.

Oxim $C_{15}H_{15}NO = C_{14}H_{14}.C:N.OH$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° (Strassmann, *B.* 22, 1231).

4. ***2⁴-Methophenyläthanon(1)-Phenyl, Phenyl-p-Xylylketon*** $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Tolylessigsäurechlorid mit Benzol und $AlCl_3$ (Strassmann, *B.* 22, 1231). — Vierseitige Säulen. Schmelzp.: 94°.

Oxim $C_{15}H_{15}NO = C_{14}H_{14}.C:N.OH$. Schmelzp.: 109° (Strassmann, *B.* 22, 1238).

5. ***Diphenylmethyläthanon, Methyldesoxybenzoïn*** $C_6H_5.CO.CH(CH_3).C_6H_5$. *B.* Man übergiefst 1 Thl. (1 Atom) Natrium mit 10 Thln. absolutem Alkohol, fügt dann (1 Mol.) feingepulvertes Desoxybenzoïn hinzu und erwärmt zwei Minuten lang. Man lässt die klare Lösung erkalten; fügt (1 Mol.) CH_3J hinzu und erhitzt $^1/_4$ Stunde lang (V. Meyer, Oelkers, *B.* 21, 1297). — Feine, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58°; Siedep.: 317,5—318,5° (kor.). Leicht löslich in Alkohol. Wird von HNO_2 in Benzoësäure und Acetophenonoxim $CH_3.C(NOH).C_6H_5$ zerlegt.

Oxim $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_8H_9$. Schmelzp.: 120° (Meyer, Oelkers).

Oxymethyldesoxybenzoïn-Methyläther $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5.CO.CH(CH_3).C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Oxydesoxybenzoïnmethyläther mit Natriumäthylat und CH_3J (Ney, *B.* 21, 2451). — Oel. Siedep.: 330°.

Phloretin $C_{15}H_{14}O_5 = (OH)_3.C_6H_2.CO.CH(CH_3).C_6H_4.OH$. *B.* Beim Kochen von Phloridzin mit verdünnten Säuren (Stas, *A.* 30, 200). $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_{15}H_{14}O_5 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose). Beim Kochen von Glycyphyllin mit verdünnter H_2SO_4 (Rennie, *Soc.* 49, 860). $C_{21}H_{24}O_9 + 2H_2O = C_{15}H_{14}O_5 + C_6H_{14}O_6$ (Isodulcit). — *D.* Man löst je 24 g Phloridzin in 140 g fast kochenden Wassers, fügt 50 g 20procentiger, heifser Schwefelsäure hinzu und erhält das Ganze nahezu auf Siedehitze. Nach dem Erkalten filtrirt man das Phloretin ab und wäscht es mit kaltem Wasser (Schiff, *A.* 172, 357). — Kleine Blättchen. Schmilzt bei 253—255° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und in heifsem Eisessig. Sehr wenig löslich in absolutem Aether; 1000 Thle. trockener Aether lösen bei 15—17° 3—4 Thle. Phloretin; ein kleiner Gehalt (1%) an Alkohol und besonders an Wasser erhöht die Löslichkeit in Aether um das 12—13fache (Schiff, *A.* 229, 374). Inaktiv. Löst sich in Alkalien; die Lösungen absorbiren an der Luft Sauerstoff. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Phloretinsäure $C_9H_{10}O_3$ und Phloroglucin $C_6H_6O_3$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (+ Natriumacetat) entsteht eine Verbindung $C_{23}H_{20}O_8$. — $3NH_3.C_{15}H_{14}O_5$. *D.* Durch Sättigen von Phloretin mit Ammoniakgas (Stas). — Fest, amorph. — $5PbO.2C_{15}H_{14}O_5$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiessig erhalten (S.). — $Ag.C_{15}H_{13}O_5$. Sehr unbeständiger Niederschlag (S.).

Trimethyläther $C_{18}H_{20}O_5 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CO.CH(CH_3).C_6H_4.OH$. *B.* Aus 10 g Phloretin, 15 g KOH, gelöst in 90 ccm Holzgeist, und 50 g CH_3J (Ciamician, Silber, *B.* 28, 1396). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°.

Tetramethyläther $C_{19}H_{22}O_5 = C_{18}H_{19}O_4.OCH_3$. *B.* Aus Phloretintrimethyläther, CH_3J und Kali (Ciamician, Silber). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 58°.

Tetracetylphloretin $C_{23}H_{22}O_9 = C_6H_2(OC_2H_3O)_3.CO.CH(CH_3).C_6H_4.OC_2H_3O$. *B.* Man trägt allmählich 5 g getrocknetes Phloretin in eine heifse Lösung von $ZnCl_2$ in 20 g Essigsäureanhydrid ein und kocht kurze Zeit (Michael, *B.* 27, 2686; vgl. H. Schiff, *A.* 156, 2). Bei 3stündigem Kochen von (10 g) Phloretin mit (50 g) Essigsäureanhydrid (Ciamician, Silber, *B.* 28, 1395). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 94°. Unlöslich in Ligroïn und kaltem Aether.

Anilid $C_{21}H_{19}NO_4$. *B.* Durch Erhitzen von Phloretin mit Anilin auf 170° (Schiff). — Scharlachrothes Pulver, kaum löslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit tieforangerother Farbe.

Tetrabromphloretin $C_{15}H_{10}Br_4O_5$. *D.* Aus Phloretin und überschüssigem Brom (Hesse, Schmidt, *A.* 119, 104). — Blassgelbliche, kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 205—210°. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

Verbindung $C_{23}H_{20}O_8$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 10 g Phloretin mit 65 g Essigsäureanhydrid und 65 g Natriumacetat (Ciamician, Silber, *B.* 27, 162; vgl. Michael,

B. 27, 2688). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 173°. Schwer löslich in Alkohol. HJ erzeugt eine **Verbindung** $C_{17}H_{14}O_5$.

Isophloretin $C_{15}H_{14}O_5$. *B.* Beim Behandeln von Isophloridzin mit verd. Schwefelsäure (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 711). — Gleicht ganz dem Phloretin, löst sich aber leicht in Aether und zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Phloroglucin und Isophloretinsäure (?). Identisch mit Phloretin (SCHIFF, *A.* 229, 372).

6. ***4-Aethophenylmethanonphenyl, p-Aethylbenzophenon, p-Aethylbenzoylbenzol*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylbenzol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1682). — Flüssig. Siedet oberhalb 300°. Liefert, bei der Oxydation, p-Benzoylbenzoësäure. Wird von HJ (und Phosphor) in $C_{15}H_{16}$ übergeführt.

Oxim $C_{15}H_{15}NO$. a. Antiderivat $C_2H_5.C_6H_4.C.C_6H_5$ (mit $\overset{\|}{N}.OH$). *B.* Entsteht, neben dem Synderivat, aus p-Aethylbenzophenon, mit $NH_3O.HCl$ und KOH (SMITH, *B.* 24, 4030). Man trennt die beiden Isomeren durch fraktionnirtes Fällen der Eisessiglösung mit Wasser. — Kurze, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Aether und Eisessig, schwerer in kaltem Alkohol und Benzol, unlöslich in kaltem Ligroïn. Geht, beim Erhitzen mit Natronlauge und NH_3O auf 120°, allmählich in das Synderivat über. Beim Behandeln mit PCl_5 (und Aether) und dann mit Wasser entsteht p-Aethylbenzoësäureanilid.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 95° (SM.).

b. Synderivat $C_6H_5.C.C_6H_4.C_2H_5$ (mit $\overset{\|}{N}.OH$). *B.* Siehe das Antiderivat (SMITH, *B.* 24, 4030). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. In Alkohol und verd. Essigsäure viel leichter löslich als das Antiderivat. Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entsteht Benzoyl-p-Aethylanilid $C_7H_5O.NH.C_6H_4.C_2H_5$.

Das ölige **Acetylderivat** geht, beim Erwärmen mit Alkohol, in das Acetylderivat des Anti-p-Aethylbenzophenonoxims über.

7. ***2,4-Dimethophenylmethanonphenyl, a-Phenyl-m-Xylylketon*** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Xylol, Benzoylchlorid und frisch bereitetem $AlCl_3$ (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1682; ELBS, *J. pr* [2] 35, 469). — Flüssig. Siedep.: 321,2° (i. D.) bei 744 mm (E.). Giebt mit HJ (und Phosphor) einen bei 290° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{16}$. Bei anhaltendem Sieden entsteht Methylanthracen (Schmelzp.: 170—172°).

Oxim $C_{15}H_{15}NO$. a. Antiderivat $(CH_3)_2.C_6H_3.C.C_6H_5$ (mit $\overset{\|}{N}.OH$). *B.* Entsteht, neben sehr wenig des Synderivats, bei mehrtägigem Stehen von Phenyl-m-Xylylketon, gelöst in Alkohol, mit $NH_3O.HCl$ und Natron (SMITH, *B.* 24, 4048). Man fällt die alkoholische Lösung fraktionnirt durch Wasser. — Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 126°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in Benzol. Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entsteht 2,4-Xylylsäureanilid.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 91° (SM.).

b. Synderivat $C_6H_5.C.C_6H_3(CH_3)_2$ (mit $\overset{\|}{N}.OH$). *B.* Siehe das Antiderivat (SMITH). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. In Alkohol bedeutend schwerer löslich als das Antiderivat. Geht, beim Erwärmen mit Eisessig, sehr leicht in das Antiderivat über. Beim Behandeln mit PCl_5 entstehen Benzoësäure-m-Xylid und 2,4-Xylylsäureanilid.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 103° (SM.). Geht, beim Erwärmen, leicht in das isomere Antiderivat über.

3-Nitrophenylxylylketon $C_{15}H_{13}NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitrobenzoylchlorid, m-Xylol (+ CS_2) und $AlCl_3$ (FALKENBERG, *A.* 286, 333). — Dünne, rhombisch-hemiëdrische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 64°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in CS_2, Aceton und Benzol.

Oxim $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).C(N.OH).C_6H_3(CH_3)_2$. Schmelzp.: 131—149° (FALKENBERG, *A.* 286, 336). Schwer löslich in Ligroïn.

Trinitrophenylxylylketon $C_{15}H_{11}N_3O_7 = C_{15}H_{11}(NO_2)_3O$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 3-Nitrophenylxylylketon mit Salpeterschwefelsäure (F., *A.* 286, 334). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, schwer in $CHCl_3$ und Aether.

3-Aminophenylxylylketon $C_{15}H_{15}NO = NH_2.C_6H_4.CO.C_8H_9$. *B.* Aus 3-Nitrophenylxylylketon mit $SnCl_2$ + HCl (FALKENBERG, *A.* 286, 334). — Schmelzp.: 118°.

3-Nitrophenylxylylketonsulfonsäure $C_{15}H_{13}NSO_6 = C_{15}H_{12}(NO_2)O.SO_3H$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 3-Nitrophenylxylylketon mit rauch. Schwefelsäure (FALKENBERG, *A.* 286, 335). — Lange, glänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende, mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

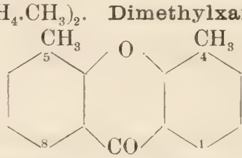
8. ***2,5-Dimethophenylmethanonphenyl, Phenyl-p-Xylylketon*** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 50 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 30 g p-Xylol, 47 g Benzoylchlorid und 80—100 g CS_2 (ELBS, LARSEN, *B.* 17, 2847; *J. pr.* [2] 35, 472). Man lässt 1 Tag lang stehen, erwärmt dann ½ Tag auf dem Wasserbade und destillirt hierauf mit Wasser. — Grofse, wasserhelle Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 36°; Siedep.: 317,2° (i. D.) bei 744 mm. Ziemlich schwer löslich in Eisessig, leichter in Benzol und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel; mit verdünnter HNO_3 entsteht bei 170° Benzoylterephtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird Benzoësäure abgespalten. Liefert, bei längerem Kochen, Methylanthracen $C_{15}H_{12}$.

3-Nitrophenyl-p-Xylylketon $C_{15}H_{13}NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitrobenzoylchlorid, p-Xylol (+ CS_2) und $AlCl_3$ (FALKENBERG, *A.* 286, 341). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp.: 97—98°.

3-Aminophenylxylylketon $C_{15}H_{15}NO = C_6H_4(NH_2).CO.C_8H_9$. *B.* Aus m-Nitrophenylxylylketon mit $SnCl_2$ + HCl (FALKENBERG). — Harz. — $(C_{15}H_{15}NO)_2.H_2SO_4$. Drusen. Leicht löslich in Wasser.

Disulfonsäure $C_{15}H_{14}S_2O_7$. *B.* Aus Phenyl-p-Xylylketon und $H_2S_2O_7$ (CLAUS, *B.* 19, 2881; ELBS, *J. pr.* [2] 35, 478). — $Ba.C_{15}H_{12}S_2O_7 + 2H_2O$. Warzen.

9. ***Bis-3,3¹-Methophenylmethanon*** $CO(C_6H_4.CH_3)_2$. **Dimethylxanthon** $C_{15}H_{12}O_2$ $= CH_3.C_6H_3<^{CO}_{O}>C_6H_3.CH_3$. a. **4,5-Derivat**



. *B.* Bei der Destillation von o-Homosalicylsäure-o-Kresylester (SCHÖPFF, *B.* 25, 3644). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171—172°. Siedep.: 350—360°. $KMnO_4$ oxydirt zu Xanthondicarbonsäure. Liefert, bei der Reduktion mit Zink (+ Eisessig), 4,5,4¹,5¹-Tetramethyldixanthylen.

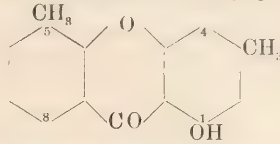
4,5,4¹,5¹-Tetramethyldixanthylen $C_{30}H_{24}O_2 = \begin{matrix} CH_3.C_6H_3<^{O}_{C}>C_6H_3.CH_3 \\ \ddot{C} \\ CH_3.C_6H_3<^{C}_{O}>C_6H_3.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 4,5-Dimethylxanthon mit Zinkstaub und Eisessig (+ Salzsäure) (GURGENJANZ, KOSTANECKI, *B.* 28, 2311). — Schwach gelbe Säulen (aus kochendem Xylol). Schmilzt nicht bei 360°. Sublimirbar.

b. **2,7-Derivat.** *B.* Beim Destilliren von p-Homosalicylsäure mit Essigsäureanhydrid (BISTRZYCKI, KOSTANECKI, *B.* 18, 1998). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 143°. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt bläulichgrün. Bei der Reduktion mit Zink und Eisessig entsteht 2,7,2¹,7¹-Tetramethyldixanthylen.

2,7,2¹,7¹-Tetramethyldixanthylen $C_{30}H_{24}O_2 = \begin{matrix} CH_3.C_6H_3<^{O}_{C}>C_6H_3.CH_3 \\ \ddot{C} \\ CH_3.C_6H_3<^{C}_{O}>C_6H_3.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 2,7-Dimethylxanthon mit Zink und Eisessig (+ Salpetersäure) (GURGENJANZ, KOSTANECKI, *B.* 28, 2311). — Nadeln (aus Xylol und kochendem Alkohol). Schmelzp.: 275—277°. Sublimirbar.

Bis-m(?)Methophenylolmethanon $C_{15}H_{14}O_3 = CO[C_6H_3(CH_3).OH]_2$. **Diäthyläther** $C_{19}H_{22}O_3 = CO[C_6H_3(CH_3).OC_2H_5]_2$. *B.* Beim Erhitzen des Ketons $CS[C_6H_3(CH_3).OC_2H_5]_2$ (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, *B.* 28, 2872) — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°.

Bismethophenylolmethanthion $C_{15}H_{14}SO_2 = CS[C_6H_3(CH_3).OH]_2$. **Diäthyläther** $C_{19}H_{22}SO_2 = CS[C_6H_3(CH_3).OC_2H_5)]_2$. *B.* Aus o-Kresoläthyläther, $CSCl_2$ und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* 28, 2871). — Lange, olivgrüne, stahlblau schimmernde Nadeln (aus Alkohol); stahlblaue Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 117—118°. Beim Erhitzen mit Kupferpulver entsteht die Verbindung $[CH_3.C_6H_3.(OC_2H_5)]_2.C:C[C_6H_3.(CH_3).OC_2H_5]_2$.

10. ***Bis-3,4[1]-Methophenylmethanon, mp-Ditolylketon*** $CO(C_6H_4.CH_3)_2$. **Dimethyl-1-Oxyxanthon** $C_{15}H_{12}O_3$. a. 3,5-Derivat  . *B.* Durch Destillation von Orcin mit o-Kresotinsäure und Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 27, 1990). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145°.

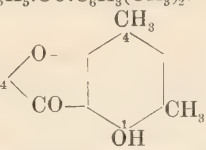
b. 3,7-Derivat $CH_3.C_6H_5\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_2(CH_3).OH$. *B.* Durch Destillation von Orcin mit p-Kresotinsäure und Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI). — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 169°.

11. ***3,4-Dimethophenylmethanonphenyl, o-Phenylxylylketon*** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoylchlorid, o-Xylol und $AlCl_3$ (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 467). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 47—48°; Siedep.: 340,2° (i. D.) bei 744 mm. Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Eisessig.

3-Nitrophenylxylylketon $C_{15}H_{13}NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus m-Nitrobenzoylchlorid, o-Xylol (+ CS_2) und $AlCl_3$ (FALKENBERG, *A.* 286, 339). — Gelbe, leicht lösliche Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°.

3-Aminophenylxylylketon $C_{15}H_{15}NO = C_6H_4(NH_2).CO.C_8H_9$. *B.* Aus 3-Nitrophenylketon mit SnCl + HCl (FALKENBERG). — Harz. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $(C_{15}H_{15}NO)_2.H_2SO_4$. Drusen. Leicht löslich in Wasser.

12. ***3,5-Dimethophenylmethanonphenyl*** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$.

1-Oxy-2,4-Dimethylxanthon $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_4$ . *B.* Bei der Destillation eines Gemisches aus 1,3-Dimethylphendiol(4,6), Salicylsäure und Essigsäureanhydrid (DREHER, KOSTANECKI, *B.* 26, 74). — Lange, glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

13. ***Bis-4,4[1]-Methophenylmethanon, s-(p-)Dimethylbenzophenon*** $CO(C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Ditolylmethan $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$ mit Chromsäuregemisch (WEILER, *B.* 7, 1183); ebenso aus Ditolyläthan $CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$ (O. FISCHER, *B.* 7, 1195) und aus Ditolyläthylen $CH_2:C(C_6H_4.CH_3)_2$ (HEPP, *B.* 7, 1414). Aus Toluol, Chlorkohlenoxyd und Chloraluminium (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2174). — *D.* Man erwärmt gelinde ein Gemisch aus 60—70 ccm Toluol, 50 ccm CS_2, 50 g $AlCl_3$ und 10—12 ccm CS_2, bei 0° mit $COCl_2$ gesättigt. Nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde wird die gebildete Salzsäure herausgelassen und dem Gemisch eine neue Menge $COCl_2$, in CS_2 gelöst, hinzugesetzt u. s. f. (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 466). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°; Siedep.: 333—333,5° bei 725 mm. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Holzgeist, absolutem Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Aceton, Vitriolöl. Beim Erhitzen mit verdünnter HNO_3 auf 250° wird Benzoylterephtalsäure gebildet. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, zwei Säuren: $C_{15}H_{12}O_3$ und $C_{15}H_{10}O_5$. Liefert, beim Kochen mit festem Aetzkali, p-Toluylsäure. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in Ditolylmethan über (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2303).

Oxim $C_{15}H_{15}NO = CH_3.C_6H_4.C(N.OH).C_6H_4.CH_3$. Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 163° (GOLDSCHMIDT, *B.* 23, 2747; ERRERA, *G.* 21, 98).

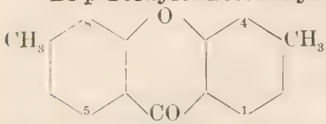
m-Dinitroditolylketon $C_{15}H_{12}N_2O_4 = [CH_3.C_6H_3(NO_2)]_2CO$. *B.* Beim Eintragen von Ditolylketon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ERRERA, *G.* 21, 99). Aus p-Ditolyldichloräthylen $(CH_3.C_6H_4)_2.C:CCl_2$ und rauch. HNO_3 (LANGE, ZUFALL, *A.* 271, 6). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Benzol.

Diaminoditolylketon $C_{15}H_{16}N_2O = [CH_3.C_6H_3(NH_2)]_2CO$. *B.* Aus Dinitroditolylketon, gelöst in Eisessig, mit $SnCl_2$ (+ HCl) (LANGE, ZUFALL, *A.* 271, 7). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 171—172°. — $C_{15}H_{16}N_2O.2HCl$.

Diacetylderivat $C_{19}H_{20}N_2O_3 = CO(C_7H_6.NH.C_2H_3O)_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 196 bis 197° (L., Z.).

Dioxyditolylketon $C_{15}H_{14}O_3 = CO(CH_3.C_6H_3.OH)_2$. *B.* Aus Diaminoditolylketon mit HNO_2 (LANGE, ZUFALL, *A.* 271, 10). — Sublimirt, ohne zu schmelzen, in Blättchen. Beim Schmelzen mit Kali entsteht 2-Oxy-p-Toluylsäure ($CO_2H = 4$).

Di-p-Toluylenketonoxyd, 2,7-Dimethylxanthon $C_{15}H_{12}O_2$ =



. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-4-Toluylsäure mit Essigsäureanhydrid (WEBER, *B.* 25, 1745). Man löst das Produkt wiederholt mit Vitriolöl und fällt mit Wasser. — Flocken. Schmelzp.: 166°. Schwer löslich in Benzol.

3,6-Dimethyl-1-Oxyxanthon $C_{15}H_{12}O_3 = (CH_3).C_6H_3\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_6H_2(CH_3).OH$. *B.* Durch Destillation von m-Kresotinsäure mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 27, 1990). — Nadeln. Schmelzp.: 139°.

Bismethophenylolmethanon, Dioxydimethylbenzophenon $C_{15}H_{14}O_3 = CO[C_6H_3(CH_3).OH]_2$. a. o-Derivat. *B.* Beim Eintragen von (1 Thl.) o-Kresolbenzeïn in schmelzendes Kali (SCHRÖTER, *A.* 257, 74). $C_6H_5.C(OH)[C_6H_3(CH_3).OH]_2 = C_6H_6 + C_{15}H_{14}O_3$. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in Benzol.

b. p-Derivat. *B.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Erhitzen von p-Kresolphtaleïn (s. Bd. II, S. 1987) mit Kali oberhalb 200° (DREWSEN, *A.* 212, 344). $C_{22}H_{16}O_3 + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + CO[C_6H_3(CH_3).OH]_2$. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 104—105°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien.

5. Ketone $C_{16}H_{16}O$.

1. ***Diphenylbutanon(2), Diphenylmethyläthylketon*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei der Destillation eines Gemenges der Kalksalze der α-Toluylsäure und der Zimmtsäure (SPIEGEL, *A.* 219, 34). Beim Glühen von Hydrocornicularsäure mit Kalk (SPIEGEL). $C_{17}H_{16}O_3 = CO_2 + C_{16}H_{16}O$. — Flüssig. Siedep.: 323—324° (kor.).

2. ***Diphenylmethylpropanon(2), Methylidenbenzylketon*** $C_6H_5.CH(CH_3).CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei 24stündigem Kochen von 12 g Oxylylmethyldibenzylketon mit 55 g KOH und 300 g H_2O (CLAISEN, EWAN, *A.* 284, 267). — Flüssig. Siedep.: 320—326°.

3. ***Methophenylpropanonphenyl*** $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$.

Acetyl-o-Oxybenzalmethyl-p-Tolylketondibromid $C_{18}H_{16}Br_2O_3 = C_2H_3O.OC_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Acetyl-o-Oxybenzalmethyl-p-Tolylketon und (2 At.) Brom (+ CS_2) (KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* 29, 239). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 136 bis 137°.

4. ***Diphenyläthyläthanon, Aethyldesoxybenzoïn*** $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Aus Desoxybenzoïn, C_2H_5J und festem Natron (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1299; JANSSEN, *A.* 250, 132). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 58°; Siedep.: 324—336°.

Oxim $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5.C(NOH).C_9H_{11}$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129 bis 130° (M., O.).

Oxyäthyldesoxybenzoïnmethyläther $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5.CO.CH(C_2H_5).C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Erwärmen von p-Oxydesoxybenzoïnmethyläther mit Natriumäthylat und C_2H_5J (NEY, *B.* 21, 2453). — Lange Säulen. Schmelzp.: 47°.

5. ***Dimethyldiphenylketon*** $C_6H_5.CO.C\langle{}^{(CH_3)_2}_{C_6H_5}$ oder ${}^{C_6H_5}_{CH_3}\rangle CH.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130—150° (GRAEBE, *B.* 7, 1625). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°; Siedep.: 340—345° (i. D.). Sehr leicht löslich in Aether, CS_2 und heißem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit überschüssigem Jodwasserstoff und Phosphor, in den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{18}$ über. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, 2 Mol. Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 400° entstehen Benzoësäure und ein Oel ($C_6H_5.C_3H_7$?) (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 13, 642).

6. ***1⁴-Aethophenyläthanon(1)-Phenyl, p-Aethyldesoxybenzoïn*** $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylbenzol, α-Toluylsäurechlorid und $AlCl_3$ (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1681). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 64°. Destillirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol. Wird von HJ in p-Aethyl-

dibenzyl $C_{16}H_{18}$ umgewandelt. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, den Alkohol $C_{16}H_{17}(OH)$. Bei der Oxydation wird Terephtalsäure gebildet.

Dibromderivat $C_{16}H_{14}Br_2O$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Aethyldesoxybenzoïn (Söllscher). — Tafeln. Schmelzp.: 113°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Scheidet mit $AgNO_3$ alles Brom ab.

7. ***Keton*** $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.C_2H_5$ (?). *B.* Entsteht, neben p-Benzoylbenzoësäure u. a. Körpern, bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes $C_{16}H_{18} = C_6H_5.C_2H_4.C_6H_4.C_2H_5$ (Radziszewski, *B.* 6, 811). — Rhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 120°.

8. ***1³,1⁴-Dimethophenyläthanon(1)-Phenyl, Benzyl-o-Xylylketon*** $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Toluylsäurechlorid, o-Xylol und $AlCl_3$ (Wege, *B.* 24, 3540). — Glänzende, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 95°. Siedep.: 210—220° bei 25 mm. Leicht löslich in Aether und Ligroïn.

9. ***1²,1⁶(?)-Dimethophenyläthanon(1)-Phenyl, α-Dimethyldesoxybenzoïn*** $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben viel eines isomeren Ketons, beim Behandeln eines Gemenges von m-Xylol und α-Toluylsäurechlorid mit $AlCl_3$ (Söllscher, *B.* 15, 1681). — Schmelzp.: 92,5—93°. Leicht löslich in Aether und in heißem Alkohol.

10. ***1²,1⁴-Dimethophenyläthanon(1)-Phenyl, β-Dimethyldesoxybenzoïn*** $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von m-Xylol und α-Toluylsäurechlorid (Söllscher). — Allmählich erstarrendes Oel. Siedep.: 350° (S.), 206—208° bei 22 mm (Wege, *B.* 24, 3541). Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol. Liefert bei der Oxydation α-Xylidinsäure.

11. ***1²,1⁵-Dimethophenyläthanon(1)-Phenyl, Benzyl-p-Xylylketon*** $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. Dickes Oel. Siedep.: 220—230° bei 26 mm (Wege, *B.* 24, 3541).

Oxim $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5.CH_2.C(:N.OH).C_6H_3(CH_3)_2$. Schmelzp.: 99° (Wege).

12. ***Bis-p-Methophenyläthanon, p-Desoxytoluoïn*** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Zu einer kochenden Lösung von (1 Thl.) p-Toluoïn (s. u.) in (3—4 Thln.) Alkohol (von 75 %) und (½ Thl.) Zink fügt man allmählich (2 Thle., mit Salzsäuregas gesättigten) Alkohol (von 85 %) hinzu und kocht 2—3 Stunden (Stierlin, *B.* 22, 383). Entsteht auch beim Eintröpfeln von 60 g Vitriolöl (verdünnt mit dem halben Vol. Wasser) in eine erwärmte Lösung von 10 g Dimethyltolan $CH_3.C_6H_4.C:C.C_6H_4.CH_3$ in 500 g Eisessig (Buttenberg, *A.* 279, 335). Man erwärmt 10 Stunden lang auf 60—70° und gießt dann auf Eis. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Aether und Benzol. Beim Kochen mit Alkohol und Natriumamalgam entstehen Ditolyläthanol $C_{16}H_{18}O$ und ein bei 226° schmelzender Körper $C_{32}H_{34}O_2$.

Oxim $C_{16}H_{17}NO = C_7H_7.CH_2.C(N.OH).C_7H_7$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128° (Buttenberg).

Bis-p-Methophenyläthanolon, Di-p-Dimethylbenzoïn, p-Toluoïn $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3.C_6H_4.CO.CH(OH).C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von (10 Thln.) p-Toluylaldehyd mit (2 Thln.) KCN und (30 Thln.) Alkohol (von 50 %) (Stierlin, *B.* 22, 380). Man schüttelt, nach dem Erkalten, bis sich p-Toluoïn ausscheidet. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89°. Nicht unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Wird durch Pyroschwefelsäure grün gefärbt.

Acetylderivat $C_{18}H_{18}O_3 = C_{16}H_{15}O_2(C_2H_3O)$. Schmelzp: 100° (Stierlin).

Benzoylderivat $C_{23}H_{20}O_3 = C_{16}H_{15}O_2(C_7H_5O)$. Schmelzp.: 119° (Stierlin).

13. ***1,1-Methyläthanoyldiphenylmethan, Methyldiphenylaceton*** $(C_6H_5)_2 \atop CH_3$ $>$C.CO.CH_3. *B.* Bei mehrtägigem Behandeln einer alkoholischen Lösung von Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ mit Zink und Salzsäure, neben isomeren Ketonen (?) (Thörner, Zincke, *B.* 11, 1989). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 41—41,5°; Siedep.: 310—311° (i. D.). Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether und in heißem Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in Essigsäure und den Kohlenwasserstoff $(C_6H_5)_2.C(CH_3)(C_2H_5)$. Bei der Oxydation entstehen Methyldiphenylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2$, Benzophenon und etwas Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Methyläthyldiphenylmethan $C_{16}H_{18}$ gebildet.

14. ***4-Propophenylmethanonphenyl, p-Propylbenzophenon*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Aus Propylbenzol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (Smith, *B.* 24, 4032). — Dickes Oel. Siedep.: 344—346° bei 716 mm.

Oxim $C_{16}H_{17}NO$. a. Antiderivat $C_3H_7.C_6H_4.C(:N.OH).C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben dem Synderivat, aus p-Propylbenzophenon, gelöst in Alkohol, mit $NH_3O.HCl$ und Kalilauge (SMITH, *B.* 24, 4033). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 104°. Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entsteht p-Propylbenzoësäureanilid.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 66° (SM.).

b. Synderivat $C_6H_5.C(:N.OH).C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Siehe das Antiderivat (SMITH, *B.* 24, 4034). — Lange, glänzende Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 130°. In Alkohol bedeutend schwerer löslich als das Antiderivat. Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entsteht Benzoësäure-p-Propylanilid.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 116° (SM).

15. ***4-Methyläthophenylmethanonphenyl, p-Isopropylbenzophenon*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cuminylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (SMITH, *B.* 24, 4035). — Dickes Oel. Siedep.: 343° bei 738 mm.

Oxim $C_{16}H_{17}NO$. a. Antiderivat $C_3H_7.C_6H_4.C(:N.OH).C_6H_5$. Entsteht, neben dem Synderivat, aus p-Isopropylbenzophenon, $NH_3O.HCl$ und KOH (SMITH, *B.* 24, 4036). — Lange, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entsteht Cuminsäureanilid.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 90° (SM.).

b. Synderivat $C_6H_5.C(:N.OH).C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Siehe das Antiderivat. — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 106°. In Alkohol und Eisessig viel leichter löslich als das Antiderivat. Beim Behandeln mit PCl_5 u. s. w. entstehen Cuminsäureanilid und Benzoësäurecumidid. Geht, beim Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung, oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid, in das Antiderivat über.

Das **Acetylderivat** ist ölig. Geht, beim Erwärmen, in das isomere Antiderivat über.

16. ***2,4,5-Trimethophenylmethanonphenyl, Benzoylpseudocumol*** $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Pseudocumol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 19, 2881; ELBS, *J. pr.* [2] 35, 491). — Siedep.: 328—329°. Wird von Vitriolöl, bei 100°, zerlegt in Benzoësäure und s-Pseudocumolsulfonsäure. Bei der Einwirkung von $KMnO_4$ entstehen die Säuren $C_{16}H_{12}O_5$ und $C_{16}H_{10}O_7$.

Trinitrobenzoylpseudocumol $C_{16}H_{13}(NO_2)_3O$. *B.* Beim Behandeln von Benzoylpseudocumol mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei Trinitroderivate, die beide in Nadeln krystallisiren (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 493). — Die eine Verbindung schmilzt bei 185° und löst sich kaum in Alkohol; die andere Verbindung schmilzt bei 155° und löst sich ziemlich leicht in Alkohol.

Benzoylpseudocumidin $C_{16}H_{17}NO = C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_3.NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Phtalbenzopseudocumid (S. 237) mit Vitriolöl auf 160° oder mit koncentrirter Salzsäure, im Rohr, auf 140—150° (FRÖHLICH, *B.* 17, 1805). Das ausgeschiedene Produkt wird durch ein Kali zerlegt. — Citronengelbe, lange Nadeln oder hellgelbe, sehr glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 130°. Destillirt unzersetzt. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. — $(C_{16}H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Trimethylbenzoylpseudocumindiniumjodid $C_{19}H_{24}NOJ + xH_2O = C_7H_5O.C_9H_{10}.N(CH_3)_3J$. *B.* Aus Benzoylpseudocumidin, (3 Mol.) Methyljodid und Holzgeist bei 100° (FRÖHLICH, *B.* 17, 2675). — Breite Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser im Vakuum und schmilzt dann bei 187° unter Zersetzung.

Acetylderivat $C_{18}H_{19}NO_2 = C_7H_5O.C_9H_{10}.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus Benzoylpseudocumidin und Acetylchlorid (FRÖHLICH, *B.* 17, 2674). — Grofse, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 170°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und in kaltem Eisessig.

Urethanderivat $C_{19}H_{21}NO_3 = C_7H_5O.C_9H_{10}.NH.CO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Benzoylpseudocumidin mit Chlorameisensäureäthylester (FRÖHLICH, *B.* 17, 2675). — Seideglänzende, feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzoylderivat $C_{23}H_{21}NO_2 = C_7H_5O.C_9H_{10}.NH(C_7H_5O)$. Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 227° (FRÖHLICH, *B.* 17, 1806). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Eisessig.

Phtalbenzopseudocumid $C_{24}H_{19}NO_3 = C_7H_5O.C_9H_{10}.N:C_8H_4O_2$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen von 75 g Phtalpseudocumid $C_8H_4O_2:N.C_6H_2(CH_3)_3$ mit 40 g Benzoylchlorid, unter zeitweiligem Zusatz von etwas $ZnCl_2$, auf 175—180° (Fröhlich, *B.* 17, 1803). — Kleine, glänzende Rhomboëder (aus Eisessig). Schmelzp.: 181°. Destillirt unzersetzt, bei raschem Erhitzen kleiner Mengen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und CS_2, leicht in heifsem Eisessig.

Phtalbenzopseudocumidsäure $C_{24}H_{21}NO_4 + H_2O = C_7H_5O.C_9H_{10}.NH.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Phtalbenzopseudocumid mit alkoholischem Kali (Fröhlich, *B.* 17, 2673). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Wasserabspaltung bei 195°. Unlöslich in Wasser.

Benzoylpseudocumenol $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_3.OH$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von schwefelsaurem Benzoylpseudocumidin $C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_3.NH_2$ mit (1 Mol.) $NaNO_2$, in der Kälte (Fröhlich, *B.* 17, 1806). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 187°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

17. ***2,4,6-Trimethophenylmethanonphenyl, Benzoylmesitylen, Phenylmesitylketon*** $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von $AlCl_3$ in ein, auf 105° erwärmtes, Gemisch aus Benzoylchlorid und Mesitylen (Louise, *A. ch.* [6] 6, 202; Elbs, *J. pr.* [2] 35, 486). — Monokline Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 35,5°; Siedep.: 318—320°. Leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$, Ligroïn u. s. w. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali oder beim Behandeln mit P_2O_5, in Mesitylen und Benzoësäure. Mit HJ und Phosphor entstehen bei 160—180° Benzylmesitylen $C_7H_7.C_6H_2(CH_3)_3$, Toluol und Mesitylen. Wird von Chromsäuregemisch zu o- und p-Benzoylmesitylensäure $C_{16}H_{14}O_3$ oxydirt (Louise). Mit $KMnO_4$ oder beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 200° entstehen zwei Benzoyluvitinsäuren $C_{16}H_{12}O_5$ (Elbs). Wird, durch Erwärmen mit Vitriolöl, in Benzoësäure und Mesitylensulfonsäure zerlegt (Claus, *B.* 19, 2879; Elbs, *J. pr.* [2] 35, 488).

Trinitrobenzoylmesitylen $C_{16}H_{13}N_3O_7 = C_{16}H_{13}(NO_2)_3O$. *B.* Beim Eintragen von 2 g Benzoylmesitylen in ein kaltes Gemisch aus 30 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) und 10 ccm $H_2S_2O_7$ entstehen zwei Trinitroderivate, die sich durch Alkohol trennen lassen (Elbs, *J. pr.* [2] 35, 488).

α-Derivat. Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 188°. Fast unlöslich in Alkohol.

β-Derivat. Nadeln. Schmelzp.: 145°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Sulfonsäure $C_{16}H_{16}SO_4$. *B.* Aus Benzoylmesitylen und $H_2S_2O_7$, in der Kälte (Claus, *B.* 19, 2881; Elbs, *J. pr.* [2] 35, 488). — $Ba.\bar{A}_2$. Sehr leicht lösliches Pulver.

18. ***2,4-Dimethophenylmethanon-2¹-Methophenyl, o-Tolyl-op-Xylylketon*** $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus o-Toluylsäurechlorid, m-Xylol und $AlCl_3$ (Smith, *B.* 24, 4050). — Dickes Oel. Siedep.: 329—330° bei 728 mm. Beim Erhitzen mit $NH_2.OH$ auf 120° entstehen o-Toluylsäure-2,4-Xylidid und m-Xylylsäure-o-Toluid.

6. Ketone $C_{17}H_{18}O$.

1. ***Diphenylpentanon(3), o-Dibenzylaceton*** $CO[CH_2.CH_2.C_6H_5]_2$. *B.* Beim Kochen von αα-Dibenzylacetondicarbonsäurediäthylester mit verd. Schwefelsäure oder Natron (Dünschmann, Pechmann, *A.* 261, 18). Bei der Destillation von hydrozimmtsaurem Calcium (D., P.). — Oel. Siedep.: 280—285° bei 130 mm.

Oxim $C_{17}H_{19}NO = (C_6H_5.CH_2.CH_2)_2.C:N.OH$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 92° (Dünschmann, Pechmann). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Tetrabromdiphenylpentanon $C_{17}H_{14}Br_4O$ s. Diphenylpentadiënon.

Bis-5-Chlor-2-Nitrophenyl-1,2,4,5-Tetrabromäthanon, 5-Chlor-2-Nitrophenyldibrompropionsäureketon $C_{17}H_{10}Cl_2Br_4N_2O_5 = [C_6H_3Cl(NO_2).CHBr.CHBr]_2CO$. *B.* Aus dem Keton $[C_6H_3Cl(NO_2).CH:CH]_2CO$, gelöst in Eisessig, und Brom (Eichengrün, Einhorn, *A.* 262, 144). — Seideglänzende Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 199 bis 200° unter Zersetzung.

Bis-5-Chlor-2-Nitrophenyl-1,5-Pentandiolon(3), m-Chlor-o-Nitrophenylmilchsäureketon $C_{17}H_{14}Cl_2N_2O_7 = CO[CH_2.CH(OH).C_6H_3Cl(NO_2)]_2$. *B.* Entsteht, neben den Ketonen $CO[CH:CH.C_6H_3Cl.NO_2]_2$ und $CH_3.CO.CH_2.CH(OH).C_6H_3Cl.NO_2$, bei raschem Eintröpfeln von 14 ccm Natronlauge (von 2 %) in ein eiskalt gehaltenes Gemisch aus 25 g 5-Chlor-2-Nitrobenzaldehyd, 100 g reinem Aceton und 40 ccm H_2O (Eichengrün, Einhorn, *A.* 262, 141). Man lässt einige Stunden stehen, giefst dann etwas Wasser hinzu und destillirt das Aceton bei möglichst niederer Temperatur ab. Der erhaltene Niederschlag wird mit 10 Thln. absoluten Alkohols gekocht und heifs filtrirt. Hierbei bleibt das Aceton $CO[CH:CH.C_6H_3Cl.NO_2]_2$ ungelöst. Aus dem Filtrat krystallisirt, beim Erkalten,

$C_{17}H_{14}Cl_2N_2O_7$. Gelöst bleibt das Keton $C_{10}H_{10}ClNO_4$ und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. — Schmilzt bei 207,5—208,5° unter Zersetzung. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in $CHCl_3$ und Aether. Geht, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, in das Keton $CO(CH:CH.C_6H_3Cl.NO_2)_2$ über.

2. ***Bis-4-Methophenylpropylon(2), Di-p-Tolylaceton*** $CO(CH_2.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von p-tolylessigsaurem Baryum (ERRERA, *G.* 21, 102). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°. — Das **Oxim** schmilzt bei 106°.

3. ***Diphenylpropyläthanon, Propyldesoxybenzoïn*** $C_6H_5.CH(C_3H_7).CO.C_6H_5$. *B.* Aus Natriumdesoxybenzoïn und Normalpropylbromid (E. BISCHOFF, *B.* 22, 346). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 33°; Siedep.: 328—531° (kor.).

Oxim $C_{17}H_{19}NO = C_6H_5.CH(C_3H_7).C(N.OH).C_6H_5$. Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100° (BISCHOFF).

4. ***Diphenylmethoäthyläthanon, Isopropyldesoxybenzoïn*** $C_6H_5.CH[CH(CH_3)_2]$. $CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 48°; Siedep.: 324—326° (kor.) (E. BISCHOFF, *B.* 22, 347).

Oxim $C_{17}H_{19}NO = C_6H_5.CH(C_3H_7).C(N.OH).C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69—70° (BISCHOFF).

5. ***Dimethyläthophenylmethanonphenyl, Tertiärbthylbenzophenon*** $(CH_3)_3$. $C.C_6H_4.CO.C_6H_5$. **6-Oxy-3-Butylbenzophenonmethyläther** $C_{18}H_{20}O_2 = CH_3O.C_6H_3(C_4H_9)$. $CO.C_6H_5$. *B.* Aus 4-Tertiärbutylphenolmethyläther, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (DAINS, *Am.* 17, 116). — Flüssig.

6. ***2-Metho-5-Methyläthophenylmethanonphenyl, Phenylcymylketon*** C_6H_5. $CO.C_6H_3(CH_3)CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cymol mit Benzoësäure und P_2O_5 (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 546); beim Kochen von Cymol mit Benzoylchlorid und etwas Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1244). Aus Cymol, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 19, 2880; ELBS, *J. pr.* [2] 35, 494). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 340°. Siedep.: 223—224° bei 35—40 mm. Beim Erhitzen mit Brom und Eisen auf 130° entstehen Benzoësäure und 2-Bromcymol. Mit Vitriolöl und Salpeter entsteht ein **Dinitroderivat** $C_{17}H_{16}(NO_2)_2O$. Beim Erhitzen mit verdünnter HNO_3 auf 250° wird Benzoylterephtalsäure gebildet. Zerfällt, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf dem Wasserbade, in α-Cymolsulfonsäure und Benzoësäure.

Disulfonsäure $C_{17}H_{18}S_2O_7$. *B.* Durch Erwärmen von Phenylcymylketon mit $H_2S_2O_7$ auf 60° (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 501). — Ba.Ā. Amorphes Pulver.

7. ***2,3,5,6-Tetramethophenylmethanonphenyl, Benzoyldurol*** $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von Durol $C_6H_2(CH_3)_4$ mit überschüssigem Benzoylchlorid und Chloraluminium bei 120° (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 511). — Schmelzp.: 119°; Siedep.: 343—343,5° bei 725 mm. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Zersetzt sich, beim Schmelzen mit Kali, in Durol und Benzoësäure. Mit Brom entstehen: Benzoylbromid, Dibromdurol und Pentabrombenzoyldurol. Wird von HJ zu Durylbenzyl $C_{17}H_{20}$ reducirt. Giebt beim Behandeln mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, eine zweibasische Säure $C_{11}H_{12}O_4$, eine zähflüssige Säure $C_{11}H_6O_{10}$ (?) und eine in Wasser fast unlösliche, bei 180° schmelzende Säure. Mit verdünnter Salpetersäure entstehen Benzoylcumidinsäure $C_{17}H_{14}O_5$ und zwei in Wasser lösliche Säuren, die bei 174° und 280° schmelzen (FR. MEYER, ADOR, *J.* 1879, 562).

Pentabrombenzoyldurol $C_{17}H_{13}Br_5O$. *B.* Entsteht, neben Dibromdurol, beim Zusammenbringen von Benzoyldurol mit Brom (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 515). — Nadeln. Schmelzp.: 224—225°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol.

8. ***Benzoylisodurol*** $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch von Isodurol (dargestellt aus Toluol, CH_3Cl und $AlCl_3$) und Benzoylchlorid (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* 42, 171). — Krystalle. Schmelzp.: 62—63°; Siedep.: 300°. Wird von Kali in Benzoësäure und Isodurol gespalten. Mit $KMnO_4$ entsteht eine Säure C_6H_5. $CO.C_6H(CO_2H)_4$ (?). Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure bei 250° in Benzyltetramethylbenzol $C_6H_5.CH_2.C_6H(CH_3)_4$ (?) übergeführt.

9. ***m(?)-Dixylylketon*** $[(CH_3)_2.C_6H_3]_2.CO$. *B.* Aus Xylol, $COCl_2$ und Chloraluminium (ADOR, RILLIET, *B.* 11, 399). — Erstarrt nicht bei —60°. Siedep.: 340°. Zerfällt, bei längerem Kochen, in Wasser und den Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{16}$. Bei mehrstündigem Kochen mit Kali entsteht eine Säure $C_9H_{10}O_2$.

10. ***Bis-2,5-Dimethophenylmethanon, Di-p-Xylylketon*** $CO[C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus p-Xylol, $COCl_2$ und $AlCl_3$ (ELBS, OLBERG, *J. pr.* [2] 35, 481). — Dickflüssig. Siedep.: 325—327°. Zerfällt, bei anhaltendem Sieden, in Trimethylanthracen und Wasser.

7. Diphenylmethopropyläthanon, Isobutyldesoxybenzoïn $C_{18}H_{20}O = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Desoxybenzoïn, $C_2H_5.ONa$ und Isobutylbromid (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1299). — Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°; Siedep.: 329,5 bis 330,5° (kor.).

Oxim $C_{18}H_{21}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_{11}H_{15}$. Längliche Prismen. Schmelzp.: 118° (M., O.).

8. Ketone $C_{19}H_{22}O$.

1. ***Bis-1,4-Dimethophenylpropanon*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben dem Keton $C_6H_5.CO.C_2H_3$, aus Akrylsäurechlorid und p-Xylol (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 206). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°; Siedep.: 255 265° bei 30 mm.

Oxim $C_{19}H_{23}NO = C_8H_9.C(N.OH).C_2H_4.C_8H_9$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 82—84° (MOUREU).

2. ***Dipseudocumylketon*** $CO[C_6H_2(CH_3)_3]_2$. **Disulfonsäure** $C_{19}H_{22}S_2O_7 = CO[C_6H(CH_3)_3.SO_3H]_2$. *B.* Bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Dipseudocumyldichloräthylendisulfonsäure $[(CH_3)_3.C_6H.SO_3H]_2CH:CCl_2$ mit $KMnO_4$ (ELBS, *J. pr.* [2] 47, 50). — $Ba.C_{19}H_{20}S_2O_7$ (bei 120°). Blättchen.

3. ***Keton*** $CO[CH(CH_3).CH_2.C_6H_5]_2$. **Diphenyldimethyltetrahydro-γ-pyron** $C_{19}H_{20}O_2 = \frac{CH_3.CH.CO.CH.CH_3}{C_6H_5.CH.O.CH.C_6H_5}$. *B.* Beim Versetzen eines Gemenges aus 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Diäthylketon mit alkoholischer Kalilauge (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* 29, 1352). — Schmelzp.: 106°; Siedep.: 235—237° bei 20 mm. Brom erzeugt ein bei 144°, unter Zersetzung, schmelzendes **Dibromderivat** $C_{19}H_{18}Br_2O_2$.

9. Ketone $C_{20}H_{24}O$.

1. ***Diphenylhexyläthanon, Hexyldesoxybenzoïn*** $C_6H_5.CH(C_6H_{13}).CO.C_6H_5$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°; Siedep.: 344—346° (kor.) (BISCHOFF, *B.* 22, 347).

Oxim $C_{20}H_{25}NO = C_6H_5.CH(C_6H_{13}).C(N.OH).C_6H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 89° (BISCHOFF).

2. ***Bis-4-Methyläthophenyläthanon, Desoxycuminoïn*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Cuminol mit alkoholischer Salzsäure und Zinn (BOESLER, *B.* 14, 325). — Feine Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 58°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Bis-4-Methyläthophenyläthanolon, Cuminoïn $C_{20}H_{24}O_2 = (CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 1½ stündigem Kochen von 10 g Cuminol mit 10 g H_2O, 2 g reinem Cyankalium und 20 g Alkohol (BOESLER, *B.* 14, 324). Die Mutterlauge vom abgeschiedenen Cuminoïn giebt, beim Kochen mit 3 g KCN, noch Cuminoïn. — Nadeln. Schmelzp.: 98° (B.); 101° (WIDMAN, *B.* 14, 609). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch Natronlauge blauviolett gefärbt. Reducirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung. Wird von trockenem Chlor zu Cuminil oxydirt. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entstehen Hydrocuminoïn und bei 186—194° schmelzende Krystalle (eines Pinakons?). Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Acetophenon und KCN entsteht Phenacyldesoxycuminoïn $C_{28}H_{30}O_2$.

Nach RAAB (*B.* 10, 55) entstehen bei der Oxydation von Hydrocuminoïn bei 138° schmelzende Krystalle eines Cuminoïns $C_{20}H_{24}O_2$ (?).

Acetat $C_{22}H_{26}O_3 = C_{20}H_{23}(C_2H_3O)O_2$. Glänzende, schiefe, vierseitige Prismen oder Tafeln (aus verdünnter, alkoholischer Lösung). Schmelzp.: 75° (WIDMAN). Aeufserst leicht löslich in Alkohol.

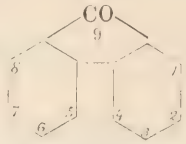
10. Diphenyloktyläthanon, Oktyldesoxybenzoïn $C_{22}H_{28}O = C_6H_5.CH(C_8H_{17}).CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 61°; Siedep.: 350—355° (kor.) (BISCHOFF, *B.* 22, 348).

Oxim $C_{22}H_{29}NO = C_6H_5.CH(C_8H_{17}).C(N.OH).C_6H_5$. Feine, lange Nadeln. Schmelzp.: 101° (BISCHOFF).

11. Cetyldesoxybenzoïn $C_{30}H_{44}O = C_{16}H_{33}.CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$. Schmelzp.: 76°; siedet, unter partieller Zersetzung, gegen 430° (SUDBOROUGH, *B.* 25, 2239).

H. Ketone $C_nH_{2n-18}O$.

I. Ketone $C_{13}H_8O$.

1. ***Fluorenon, Diphenylenketon*** $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!CO$ =  . *B.* Entsteht, neben Pseudodiphenylenketon (s. d.), beim Destilliren von diphensaurem Kalk (Fittig, Ostermayer, *A.* 166, 373; Kerp, 29, 228). $CO_2H.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H = (C_6H_4)_2CO + CO_2 + H_2O$. Aus Pseudodiphenylenketon, bei kurzem Stehen der ätherischen Lösung am Sonnenlicht, wie auch beim Kochen mit verd. Alkohol (K.). Bei der Oxydation von Fluorenalkohol $(C_6H_4)_2.CH.OH$ (Barbier, *A. ch.* [5] 7, 504). Bei der Oxydation von Phenanthrenchinon durch alkalische Chamäleonlösung (Anschütz, Japp, *B.* 11, 212). Beim Glühen von Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$ (s. Bd. II, S. 1718). Beim Erhitzen von diphenylenketondicarbonsaurem Silber $Ag_2.C_{15}H_6O_5$ (Bamberger, Hooker, *A.* 229, 156). Bei 3stündigem Kochen von 100 g Fluoren mit 300 g $Na_2Cr_2O_7$ und 375 g Eisessig (Graebe, Rateanu, *A.* 279, 258). Entsteht, neben o-Oxybenzophenon, aus o-Aminobenzophenon und HNO_2 (Graebe, Ullmann, *B.* 27, 3484). Beim Auflösen von Biphenylmethylsäure(2) in Vitriolöl (Städel, *B.* 28, 113). — *D.* Man erhitzt in einer leicht knieförmig gebogenen Röhre 1 Thl. Diphensäure mit 2 Thln. CaO, bei sehr langsam gesteigerter Temperatur. Das Produkt wird aus Alkohol (von etwa 45 %) umkrystallisirt (Schmitz, *A.* 193, 117). Beim Behandeln von Dibiphenylenäthen $C_{26}H_{16}$ mit Chromsäuregemisch (Graebe, Mantz, *A.* 290, 244). — Grofse, gelbe Tafeln des rhombischen Systems (aus Alkohol); Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 83,5—84°. Siedep.: 341,5°. Verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und H_2O verbrannt. Alkalische Chamäleonlösung oxydirt sehr langsam zu Phtalsäure (Anschütz, Japp, *B.* 11, 213). Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Phenylbenzoësäure $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ über. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Diphenylenmethan $C_{13}H_{10}$. Wird von Natriumamalgam zu Fluorenalkohol reducirt.

Oxim $C_{13}H_9NO = (C_6H_4)_2.C.N:OH$. *B.* Aus Diphenylenketon und salzsaurem Hydroxylamin (Spiegel, *M.* 5, 195). Entsteht auch bei mehrstündigem Erwärmen von Pseudodiphenylenketon, gelöst in Alkohol, mit $NH_3O.HCl$ (Kerp, *B.* 29, 230). — Lange Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 193—194° (Wegerhoff, *A.* 252, 36); 195° (K.). Wird von Zink und Eisessig zu Fluorenamin $C_{13}H_{11}N$ reducirt. PCl_5 liefert ein Chlorid, aus dessen Zersetzung durch Wasser wenig eines in kurzen Nadeln krystallisirenden Körpers $C_{13}H_9NO$ entsteht, der bei 287° schmilzt (Wegerhoff). Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entsteht Phenanthriden. — $C_{13}H_9NO.HCl$. Fällt als gelber Niederschlag aus, beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung des Oxims. — $Na.C_{13}H_{18}NO$. Hellgelbe Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Acetylderivat $C_{15}H_{11}NO_2 = C_{13}H_8NO.C_2H_3O$. Kurze, breite Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Schmelzp.: 76° (Wegerhoff, *A.* 252, 36). Leicht löslich in Aether.

Benzoylderivat $C_{20}H_{13}NO_2 = C_{13}H_8NO.C_7H_5O$. Schmale, gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179° (Wegerhoff).

Chlordiphenylenketon $C_{13}H_7ClO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine mit Jod versetzte Lösung von Fluorenon in $CHCl_3$ (Goldschmidt, Schranzhofer, *M.* 16, 809). — Schmelzp.: 115°.

Dichlordiphenylenketon $C_{13}H_6Cl_2O = (C_6H_3Cl)_2.CO$. a. 3,6-Dichlorfluorenon. *B.* Bei der Oxydation von Dichlorfluoren $(C_6H_3Cl)_2.CH_2$ mit Chromsäure (Hodgkinson, Matthews, *Soc.* 43, 170). — Schmelzp.: 158°. Destillirt unzersetzt.

b. β-Dichlorfluorenon. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine, mit wenig Jod versetzte, Lösung von Fluorenon in $CHCl_3$ (Goldschmiedt, Schranzhofer, *M.* 16, 810). — Lange, glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189°.

Bromdiphenylenketon $C_{13}H_7BrO = C_{12}H_7Br.CO$. a. α-Verbindung. *B.* Bei der Oxydation von Bromfluoren mit CrO_3 und Essigsäure (Hodgkinson, Matthews, *Soc.* 43, 165). — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 104°.

b. β-Verbindung. *B.* Durch Erhitzen von Bromdiphensäure (1,10) mit Kalkhydrat (Claus, Erler, *B.* 19, 3155). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Sublimirt unzerzetzt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Fluoren.

Dibromdiphenylenketon $C_{13}H_6Br_2O = C_{12}H_6Br_2.CO$. a. *α*-Verbindung. *B.* Bei der Oxydation von *α*-Dibromfluoren mit der theoretischen Menge CrO_3 und Essigsäure (Holm, *B.* 16, 1081). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142,5°. Leicht löslich in Aether und Benzol.

Ist eine Verbindung von *β*-Dibromdiphenylenketon und Dibromfluoren (?).

b. *β*-Verbindung. *B.* Bei der Oxydation von *α*-Dibromfluoren mit etwas mehr als der theoretischen Menge CrO_3 und Eisessig (Holm, *B.* 16, 1081; Hodgkinson, Matthews). Bei der Oxydation von Tribromfluoren mit CrO_3 (Holm). Beim Uebergiefsen von Fluorenon mit etwas über 2 Mol. Brom (Goldschmiedt, Schranzhofer, *M.* 16, 812). Bei der Destillation von *α*-Dibromdiphensäure (1,10) mit Kalk (G., Sch.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 197—198°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Benzol. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Dibromphenylbenzoësäure $C_{13}H_8Br_2O_2$.

c. *γ*-Verbindung. *B.* Beim Erhitzen von *α*-Dibromdiphensäure (1,10) mit Kalkhydrat (Claus, Erler, *B.* 19, 3156). — Dünne, hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 133°. Sublimirt sehr leicht und unzersetzt in langen Nadeln.

d. *δ*-Verbindung. *B.* Entsteht, neben gebromten Diphensäuren, beim Erhitzen von 1,10-Diphensäure mit Brom auf 200° (Goldschmiedt, Schranzhofer, *M.* 16, 822). — Hellgelbe, wollige Nadeln. Schmelzp.: 262°. Sublimirbar.

2-Nitrodiphenylenketon $C_{13}H_7NO_3 = {C_6H_4 \atop C_6H_3(NO_2)} \rangle CO$. *B.* Durch Eintragen von Diphenylenketon in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (Schultz, *A.* 203, 103). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dinitrodiphenylenketon $C_{13}H_6N_2O_5 = (C_6H_3.NO_2)_2.CO$. a. 2,7-(*α*-)-Dinitrofluorenon. *B.* Beim Auflösen von Diphenylenketon in warmer, rauchender Salpetersäure (Schultz; Kerp, *B.* 29, 232). Bei der Oxydation von Dinitrofluoren $(C_6H_3NO_2)_2.CH_2$; beim Behandeln von Fluorenalkohol $(C_6H_4)_2.CH(OH)$ mit konc. Salpetersäure; bei der Oxydation von Dinitrodiphenylenglykolsäure $(C_6H_3.NO_2)_2.C(OH).CO_2H$ mit Chromsäuregemisch (Schultz). — Lange, feine, intensiv gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 290°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Xylol.

b. *β*-Dinitrofluorenon. *B.* Entsteht, neben dem *α*-Derivat, beim Eintragen von Fluoren in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (Goldschmiedt, Schranzhofer, *M.* 16, 824). Man trennt die beiden Isomeren durch Krystallisation aus Eisessig. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 220°. Löst sich in Alkohol leichter und in Eisessig viel leichter, als das *α*-Derivat.

4-Aminofluorenon $C_{13}H_9NO = {C_6H_4 \atop NH_2.C_6H_3} \rangle CO$. Bei 2stündigem Stehen von 10 g Fluorenon-1-Methylsäureamid mit KBrO (15 g KOH, 200 g H_2O, 7,2 g Brom) (Graebe, Schestakow, *A.* 284, 311). Man erwärmt die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade und krystallisirt das ausgeschiedene Aminofluorenon aus Aether um. — Intensiv rothgelbe, lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 138° (kor.). Destillirt fast unzersetzt. Sehr reichlich löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Beim Schmelzen mit Kali entsteht das isomere Phenanthridon. — $C_{13}H_9NO.HCl$. Hellgelb. Wird durch Wasser zersetzt.

Diphenyleniminoketon, Carbazoakridon $C_{13}H_7NO = NH \langle {C_6H_3 \atop C_6H_3} \rangle CO$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylcarbazoakridin $C_6H_5.C \langle {C_6H_3 \atop C_6H_3} \rangle N$ mit Chamäleonlösung (+ Essigsäure) (Bizzarri, *G.* 23 [1] 1). — Orangegelbes Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 177—179°. Giebt ein bei 128,5° schmelzendes **Nitrosoderivat** und ein bei 152° schmelzendes **Acetylderivat**.

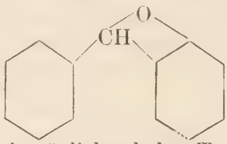
Fluorenondisulfonsäure $C_{13}H_8S_2O_7 = (C_6H_3.SO_3H)_2.CO$. *D.* Durch Erhitzen von Diphenylenketon mit Vitriolöl auf 250—260° (Schmidt, Schultz, *A.* 207, 345). — Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Dioxyphenylbenzoësäure $C_{13}H_{10}O_4$. — $Ca.C_{13}H_6S_2O_7$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als ein gelbes, amorphes Pulver gefällt.

Oxydiphenylenketon $C_{13}H_8O_2 = CO \langle {C_6H_4 \atop C_6H_3.OH} $. a. 4-Fluorenolon, 4-Oxyfluorenon. *B.* Aus 4-Aminofluorenon und HNO_2 (Graebe, Schestakow, *A.* 284, 315). Beim Auflösen von Biphenylol(5)-Methylsäure in Vitriolöl (Gr., Sch., *A.* 284, 321). — Orangeroth. Schmelzp.: 249° (kor.). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Schmelzen mit Kali entstehen 5- und 10-Biphenylolmethylsäure(1).

b. Oxydiphenylenketon. *B.* Beim Behandeln von 2,2¹-Diaminobenzophenon mit HNO_2 (Staedel, *B.* 28, 112). Beim Auflösen von 2-Phenylsalicylsäure (OH = 6) in

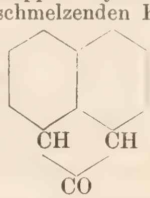
Vitriolöl (St., *B.* 28, 113). — Gelb. Schmelzp.: 115°. Löslich in Vitriolöl mit weinrother Farbe. Liefert, beim Schmelzen mit KOH, 2-Phenylsalicylsäure.

Hexaoxydiphenylenketon $C_{13}H_8O_7 = [(OH)_3.C_6H]_2.CO$. *B.* Beim Kochen (5 Minuten lang) von Ellagsäure mit sehr konc. Kalilauge (Barth, Goldschmiedt, *B.* 12, 1247). $C_{14}H_6O_8 + H_2O = C_{13}H_8O_7 + CO_2$. Man säuert das Produkt mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). Schwärzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, schwer in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, sehr leicht in Alkohol. In ganz verdünnten Lösungen entsteht durch Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung und in konc. Lösungen ein blauschwarzer Niederschlag. Eisenvitriol bewirkt eine blaue Färbung. Eine wässerige Lösung färbt sich, auf Zusatz von sehr wenig Aetzkali, gelbbraun; beim Schütteln geht die Färbung in Carmin über. In alkoholischer Lösung entsteht durch Kali ein grüner Niederschlag, der sich auf Zusatz von Wasser mit rother Farbe löst. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Fluoren.

2. ***Pseudodiphenylenketon***  (?). *B.* Entsteht, neben Diphenylenketon, bei der Destillation, bei möglichst hoher Temperatur, von diphensaurem Kalk (Kerp, *B.* 29, 228). Man trennt die beiden Verbindungen durch verd. Alkohol. Entsteht auch, in geringer Menge, beim Erhitzen von diphenylenketocarbonsaurem Silber (K.). — Dunkelrothe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 85°. Geht, rasch am Sonnenlicht, wie auch beim Kochen mit verd. Alkohol, in Diphenylenketon über. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 300° entsteht Fluorenalkohol. Verhält sich gegen Reagenzien ganz wie Diphenylenketon.

Dinitropseudodiphenylenketon $C_{23}H_6N_2O_5 = [C_6H_3(NO_2)]_2CO$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von Pseudodiphenylenketon in rauch. HNO_3 (Kerp, *B.* 29, 233). — Kleine Nadeln (aus siedendem Eisessig). Schmelzp.: 310°. Schwer löslich in siedendem Eisessig, unlöslich in Alkohol u. s. w.

3. ***Isodiphenylenketon.*** *B.* Beim Eintröpfeln eines Gemisches aus Phenol und CS_2 auf glühende Kupferspäne (Carnelley, Dunn, *B.* 21, 2005). $2C_6H_5.OH + CS_2 + 4Cu = C_{13}H_8O + 2Cu_2S + H_2O + H_2$. — Federartige Nadeln oder Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°; Siedep.: 235—250°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Eisessig. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Wird durch Schmelzen mit Kali nicht verändert. — Brom erzeugt ein Derivat $C_{13}H_7BrO$, das (aus Alkohol) in silberglänzenden Schuppen krystallisirt und bei 104° schmilzt. — Natriumamalgam erzeugt einen bei 79—80° schmelzenden Körper $C_{45}H_{82}O_2$ (?).

4. ***Pyrenketon***  . *B.* Bei der Destillation von Pyrensäure $C_{15}H_8O_5$ mit gelöschtem Kalk (Bamberger, Philip, *A.* 240, 178). — Goldgelbe, atlasglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Aeufserst leicht löslich in Alkohol u. s. w. Löst sich unzersetzt mit tiefpurpurrother Farbe in rauchender Salzsäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Wird von $KMnO_4$ zu Naphtalsäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ oxydirt.

2. Ketone $C_{14}H_{10}O$.

1. ***Anthranon(9), Anthranol*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. **10-Anthranolon(9), Oxanthranol, Anthrahydrochinon** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CH(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Bei gelindem Erwärmen eines Gemisches von Anthrachinon und Zinkstaub mit Natronlauge (Graebe, Liebermann, *A.* 160, 126). — *D.* Man wendet auf 1 Thl. Anthrachinon 2 Thle. Zinkstaub und 30 Thle. Natronlauge (von 50%) an. Das Anthrachinon wird vorher mit möglichst wenig 50procentigem Alkohol angerieben. Man kocht $\frac{1}{2}$—1 Stunde lang und filtrirt dann. Auf dem Filter bleibt unangegriffenes Anthrachinon; das Filtrat wird, bei mög-

lichstem Luftabschluss, durch eine Säure gefällt (LIEBERMANN, *A.* 212, 65). — Kanariengelb. Löst sich in Alkalien mit tiefblutrother Farbe. Sehr unbeständig. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, an der Luft rasch zu Anthrachinon.

Derivate: LIEBERMANN, *A.* 212, 65.

Acetat $C_{16}H_{12}O_3 = C_{14}H_9O.C_2H_3O_2$. *D.* Durch Behandeln von Oxanthranol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (L.). — Glänzende Nadeln. — Bei einem anderen Versuche wurde ein **Diacetat** $C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$ von gleichen Eigenschaften erhalten.

Die Alkylderivate des Oxanthranols stellt man dar durch mehrtägiges Stehenlassen und Schütteln von, in Wasser vertheiltem, Oxanthranol mit 1,5 Thln. Alkylbromid (auf 1 Thl. des ursprünglich angewendeten Anthrachinons), 1 Thl. KHO und 5 Thln. Wasser, in verschlossenen Flaschen, aus denen vorher die Luft durch Wasserstoff vertrieben worden ist. Man destillirt das überschüssige Alkylbromid ab, filtrirt dann die Masse, presst das Abfiltrirte und digerirt es mit nicht zu viel Alkohol (von 40%), welcher dss Alkylderivat sehr leicht löst und Anthrachinon zurücklässt. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser und etwas HCl gefällt, der Niederschlag in wenig Benzol gelöst und die Lösung mit dem 6—8fachen Volumen Ligroïn versetzt. Die Alkylderivate des Oxyanthranols sind in Alkohol sehr leicht löslich, leicht in Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Sie sind farblos, unlöslich in Alkalien; sie verbinden sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin (LIEBERMANN, *B.* 18, 2150) Beim Kochen mit (3 Thln.) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und (2 Thln.) rothem Phosphor werden sie — das Methylderivat ausgenommen — in Alkylanthrahydrüre C_nH_{2n-16} reducirt. Umgekehrt werden die Alkylanthrahydrüre, durch Behandeln mit Eisessig und CrO_3 in der Kälte, fast quantitativ in Alkyloxanthranole übergeführt. Kocht man hierbei, so gehen die Alkyloxanthranole glatt in Anthrachinon über. Mit PCl_5 entstehen aus den Alkyloxanthranolen Chloride $C_nH_{2n-19}ClO$, die man am besten aus Ligroïn umkrystallisirt. Sie sind fest und verlieren sehr leicht das Chlor, schon beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, dabei in HCl und Alkyloxanthranole zerfallend. Verbindungen der Alkyloxanthranole mit organischen Säuren herzustellen, gelingt nicht. Acetylchlorid z. B. wirkt blos wasserentziehend. Noch leichter erfolgt die Wasserentziehung durch Vitriolöl, in welchem sich die Alkyloxanthranole mit rothgelber Farbe lösen.

Methyloxanthranol $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(CH_3)\\C(OH)\end{smallmatrix}>O>C_6H_4$ (?). Gelbliche Blättchen und Prismen. Schmelzp.: 187°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. In Alkohol u. s. w. schwerer löslich als die homologen Alkylderivate. Die Lösungen fluoresciren blau. Liefert, beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Anthracendihydrür. Wird von PCl_5 nicht angegriffen und durch Zinkstaub und Alkali weder gelöst, noch angegriffen.

Ein isomeres **Methyloxanthranol** $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO(CH_3)\\C(OH)\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$ entsteht zuweilen bei längerem Stehen von Oxanthranol mit Natronlauge und CH_3J (LIEBERMANN, *B.* 21, 1175). Man trennt diese Verbindung von der isomeren (Schmelzp.: 187°) durch Auslesen. — Nadeln (aus benzolhaltigem Ligroïn). Schmelzp.: 98°. Sehr leicht löslich in Benzol und Ligroïn.

Aethyloxanthranol $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_9O_2.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Aethylanthranoläthyläther $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C(OC_2H_5)\\C(C_2H_5)\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$ mit CrO_3 und Essigsäure in der Kälte (GOLDMANN, *B.* 21, 2507). — Rhombische Nadeln oder trimetrische Säulen (aus Ligroïn) (L.). Schmelzp.: 107°. Destillirt zum Theil unzersetzt. Sehr leicht löslich in Eisessig. Unlöslich in Alkalien; geht aber, beim Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak, in Aethylhydroanthranol $C_{16}H_{16}O$ über. Liefert, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, glatt Aethylanthracenhydrür $C_{16}H_{16}$. Die Darstellung eines Acetylderivates gelingt nicht. Salpetersäure wirkt nitrirend; mit Eisessig und Brom entsteht ein krystallisirter Körper $C_{16}H_{12}Br_2O$, der bei 123° schmilzt und, beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure, Anthrachinon liefert.

Anhydrid, Aethylenanthron $C_{16}H_{12}O$. *B.* Wurde einmal erhalten bei der Destillation von öligem Oxanthranol, das nicht zum Erstarren zu bringen war (L.). — Lange Nadeln (aus Essigsäure).

Chlorid $C_{16}H_{13}ClO = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}C(C_2H_5)Cl\\CO\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$. *D.* Aus dem Aethylderivat und PCl_5. Man versetzt das Produkt mit dem 3—4fachen Volumen Ligroïn, verdunstet die Lösung in der Kälte und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Ligroïn um (LIEBERMANN). — Rhombische, wasserklare Krystalle (aus Ligroïn). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 88—89°.

Acetat $C_{20}H_{18}O_4$ (?). *B.* Beim Erwärmen von 2 Thln. Aethyloxanthranol mit 1 Thl. Acetylchlorid auf 50—60° (L.). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84°.

Isobutyloxanthranol $C_{18}H_{18}O_2 = C_{14}H_9(C_4H_9)O_2$. Derbe Prismen (aus Alkohol). Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 130°.

Chlorid $C_{18}H_{17}OCl$. Schmelzp.: 78°.

Isoamyloxanthranol $C_{19}H_{20}O_2 = C_{14}H_9(C_5H_{11})O_2$. *D.* 120 g mit Alkohol (von 25 %) schwach durchfeuchtetes Anthrachinon werden 12 Stunden lang mit 180 g KOH, 5 l Wasser, 250 g Zinkstaub und 100 g Isoamylbromid gekocht. Dann destillirt man das Isoamylbromid ab, entfärbt den Rückstand durch Schütteln mit Luft, filtrirt und zieht den Niederschlag mit möglichst wenig lauem Alkohol aus. Ungelöst bleibt Anthrachinon. Die alkoholische Lösung fällt man durch Wasser, löst den Niederschlag in Benzol und giebt Ligroïn hinzu (LIEBERMANN). — Monokline Tafeln (aus einem Gemisch von 1 Thl. Benzol und 9 Thln. Ligroïn). Schmelzp.: 125°. Geht, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in den Körper $C_{19}H_{14}O$ über. Liefert mit Eisessig und Brom das Bromid $C_{19}H_{18}Br_2O$ (s. u.).

Isoamylenanthron $C_{19}H_{18}O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C:C_5H_{10}\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen, in der Kälte, einer Lösung von Isoamyloxanthranol in Vitriolöl (LIEBERMANN). Wird, aus der Lösung, durch Alkohol gefällt. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 71—72°. Ziemlich löslich in Alkohol und Ligroïn. Leicht zersetzlich. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3, glatt Anthrachinon. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf und liefert das **Bromid** $C_{19}H_{18}Br_2O$, welches auch bei der Einwirkung von Brom auf eine eisessigsaure Lösung von Isoamyloxanthranol entsteht. Das Bromid krystallisirt aus Alkohol in Prismen, schmilzt, unter starker Gasentwickelung, bei 120° und zersetzt sich schon beim Kochen mit Alkohol.

Verbindung $C_{19}H_{14}O$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Isoamyloxanthranol mit 3 Thln. Vitriolöl rasch auf 140°, kühlt dann sogleich auf 110—120° ab und hält das Gemisch etwa $^1/_4$ Stunde lang bei dieser Temperatur, bis eine Probe der rein rothen Lösung mit Alkohol einen reichlichen Niederschlag gelber Nadeln giebt. Man fällt dann mit dem 2—3 fachen Volumen Alkohol, wäscht den Niederschlag mit verdünntem Alkohol und krystallisirt ihn aus Eisessig um (LIEBERMANN). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 206°. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün. Die Lösung in Vitriolöl ist kirschroth und fluorescirt zinnoberroth. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinoncarbonsäure und in NH_3 unlösliche Krystalle $C_{19}H_{12}O_4$. Wird von HJ in den Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{18}$ übergeführt.

Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$. *B.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von (2—2$^1/_2$ Thln.) CrO_3 auf eine Lösung von (1 Thl.) der Verbindung $C_{19}H_{14}O$ in (12 Thln.) Eisessig (L.). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Sublimirt in langen Nadeln. Unlöslich in verdünntem NH_3, löslich in kochender Natronlauge mit gelber Farbe und daraus durch Säuren fällbar. Die alkoholische Lösung wird durch wenig NH_3 grün und dann bei Luftzutritt blau. Wird von CrO_3 zu Anthrachinoncarbonsäure oxydirt.

Chlorid $C_{19}H_{19}ClO$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 85° (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 14, 459). Liefert, beim Erhitzen mit Natriumacetat, ein Acetat. Beim Erhitzen des Chlorids, für sich, auf 110°, entweicht HCl (und Wasserstoff?), und man erhält einen aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirenden Körper $C_{19}H_{16}O$ (?), der bei etwa 170° schmilzt (LIEBERMANN).

Acetat $C_{21}H_{22}O_3 = C_2H_3O_2.C_{19}H_{19}O$. *B.* Aus dem Chlorid $C_{19}H_{19}ClO$ und Natriumacetat bei 150° (LIEBERMANN). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73°.

Diacetyloxanthranol $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_2H_3O_2)\\ \vdots\\ C(C_2H_3O_2)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Aus Oxanthranol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, *A.* 212, 66). Bei kurzem Kochen von Anthrachinon mit 10—15 Thln. Essigsäureanhydrid, 2 Thln. Natriumacetat und 3 Thln. Zinkstaub (L., *B.* 21, 1172). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 260° und Zersetzung. Die Lösungen in Alkohol oder Eisessig fluoresciren bläulich.

Tetracetyltrioxanthranol $C_{22}H_{18}O_8 = C_{14}H_6(C_2H_3O_2)_4$. a. Derivat der Anthraflavinsäure. *B.* Beim Kochen von Anthraflavinsäure mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN, *B.* 21, 1173). Man behandelt das Produkt mit Alkohol von 50 % und krystallisirt den Rückstand aus Eisessig um. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 274°.

b. Derivat der Isoanthraflavinsäure. *B.* Aus Isoanthraflavinsäure, Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN). Man krystallisiert das Produkt erst aus Essigsäure von 50 % und dann aus Alkohol um. — Nadeln. Schmelzp.: 235—240°.

c. Derivat des Flavopurpurins. Schmelzp.: 250—260° (L., *B.* 21, 1174).

Pentacetyltetroxyanthranol $C_{24}H_{20}O_{10} = C_{14}H_5(OC_2H_3O)_5$. *B.* Aus Anthragallol, Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN, *B.* 21, 1172). — Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 203°.

Diacetylmethyloxanthranol $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(C_2H_3O_2)\\ \dot{C}(C_2H_3O_2)\end{matrix}\right>C_6H_3.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methylanthrachinon (Schmelzp.: 177°) mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub (LIEBERMANN, *B.* 21, 1172). — Blättchen. Schmelzp.: 217°.

Nitrosooxanthranol s. Bd. II, S. 262.

Dinithroäthyloxanthranol $C_{16}H_{12}N_2O_6 = C_{14}H_7(C_2H_5)(NO_2)_2O_2$. *D.* Durch Versetzen einer kalten, essigsauren Lösung von Aethyloxanthranol mit abgeblasener, rauchender Salpetersäure (L.). — Kleine Nadeln.

Benzyloxanthranol $C_{21}H_{16}O_2 = C_{14}H_9O_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von 5 Thln. Anthrachinon mit 5 Thln. Zinkstaub, 7,5 Thln. KOH, 100 Thln. H_2O und 5 Thln. Benzylbromid (LEVI, *B.* 18, 2152). — Tafeln. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Wird von Jodwasserstoffsäure zu γ-Benzylanthracen $C_{21}H_{16}$ reducirt.

Chlorid $C_{21}H_{15}ClO$. *B.* Aus Benzyloxanthranol mit PCl_5 (BACH, *B.* 23, 2527). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95—102°. Die Lösung in Benzol fluorescirt blau. Wasser spaltet HCl ab.

Acetylbenzyloxanthranol $C_{23}H_{18}O_3 = C_{21}H_{15}O_2.C_2H_3O$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 281° (BACH, *B.* 23, 1568).

Benzylhydroxanthranol $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CH(OH)\\ C(OH)(CH_2.C_6H_5)\end{matrix}\right>C_6H_4$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von 3 Thln. Anthrachinon mit 5 Thln. NaOH, 50 Thln. Wasser, 10 Thln. Zinkstaub und allmählichem Zutröpfeln von 2 Thln. Benzylchlorid (LINEBARGER, *Bl.* [3] 6, 92). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 60—61°. Fängt bei 100° an sich zu zersetzen. Die Lösungen in Alkohol, $CHCl_3$ oder Benzol fluoresciren bläulich. Wird von CrO_3 (+ Essigsäure) zu Anthrachinon oxydirt. Mit HJ (+ Phosphor) entsteht Benzylanthranol. Liefert ein bei 126° schmelzendes **Diacetylderivat.**

Dehydrobenzyloxanthranol $C_{21}H_{14}O = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(:CH.C_6H_5)\\ CO\end{matrix}\right>C_6H_4$. *B.* Man erwärmt 1 Thl. Benzyloxanthranol mit 3 Thln. Vitriolöl 10 Minuten lang auf 70°, lässt erkalten, gießt in wenig Alkohol und fällt mit Wasser (LEVI, *B.* 18, 2153). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Liefert mit CrO_3 und Eisessig Anthrachinon.

Monobromdehydrobenzyloxanthranol, Brombenzylenanthron $C_{21}H_{13}BrO = C_6H_4\left<\begin{matrix}(:CBr.C_6H_5)\\ CO\end{matrix}\right>C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von Dehydrobenzyloxanthranolbromid (s. u.) mit verd. Alkohol (BACH, *B.* 23, 1569). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 254°. Sublimirt in gelben Nadeln. Natriumamalgam reducirt zu Benzylanthranol $C_{21}H_{16}O$. Mit Natriumäthylat entsteht Aethoxylbenzylenanthron.

Dehydrobenzyloxanthranolbromid $C_{21}H_{14}Br_2O = C_6H_4<\begin{matrix}CBr(CHBr.C_6H_5)\\ CO\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Beim Stehen von (1 Mol.) Dehydrobenzyloxanthranol, gelöst in CS_2, mit (1 Mol.) Brom (BACH, *B.* 23, 1569). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Eisessig. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Monobromdehydrobenzyloxanthranol.

Aminobenzylenanthron $C_{21}H_{15}NO = C_6H_5.C(NH_2):C_{14}H_8O$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Brombenzylenanthron in Benzol mit NH_3 (BACH, *B.* 23, 2529). — Orangegelber, amorpher Niederschlag (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 150—152°.

Aethoxylbenzylenanthron $C_{23}H_{18}O_2 = C_6H_5.C(OC_2H_5):C_{14}H_8O$. *B.* Beim Erwärmen von Brombenzylenanthron, gelöst in Alkohol, mit Natriumäthylat (BACH, *B.* 23, 2529). — Gelbe Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 171—173°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Die Lösung in Vitriolöl ist blutroth.

Desoxyisoanthraflavinsäure $C_{14}H_{10}O_3 = OH.C_6H_3\left<\begin{matrix}CO\\ CH_2\end{matrix}\right>C_6H_3(OH)$ (?). *B.* Beim Kochen von Isoanthraflavinsäure $C_{14}H_8O_4$ mit Zinkstaub und Ammoniak (ROEMER, SCHWARZER, *B.* 15, 1041). Die fast farblos gewordene Lösung wird rasch in HCl filtrirt und der gebildete Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Goldgelbe, stark glänzende Nadeln. Schmilzt oberhalb 330°. Unlöslich in Benzol und Wasser; ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in Aceton und verdünntem Alkohol mit gelber Farbe, ohne

Fluorescenz. Diese Lösungen oxydiren sich nicht an der Luft. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe und starker, grünblauer Fluorescenz. Löslich in verdünnten Alkalien mit schwach gelbrother Farbe und stark grünblauer Fluorescenz; die Lösungen oxydiren sich rasch an der Luft und enthalten dann Isoanthraflavinsäure. Verkohlt, beim Erhitzen, und liefert ein Sublimat von Anthraflavinsäure. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_5 = C_{14}H_8O(C_2H_3O_2)_2$. *D.* Aus Desoxyisoanthraflavinsäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (R., SCH.). — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 173°. Unlöslich in verdünnten Alkalien. Die Lösung in Alkohol ist farblos und fluorescirt blau.

Oxyketon $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH_2}\rangle C_6H_3.OH$. Nitrosoanthron des Nitroanthrols $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH(NO)}\rangle C_6H_2(NO_2).OH$ s. Anthrol Bd. II, S. 901.

Verbindung $(OH)_3.C_6H\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle C_6H(OH)_3$ s. Anthrachinon.

2. ***Phenanthron*** $C_{14}H_{10}O$ s. Phenanthrenchinon.

3. ***Verbindung*** $C_{14}H_{10}O$ s. Bd. II, S. 1906.

3. Ketone $C_{15}H_{12}O$.

1. ***Diphenylpropenon, Benzylidenacetophenon, Zimmtsäurephenylketon,*** $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von Bittermandelöl und Acetophenon mit Salzsäuregas oder beim Erhitzen dieses Gemisches mit Essigsäureanhydrid auf 160°; beim Eintröpfeln von Vitriolöl in ein Gemisch von Bittermandelöl, Acetophenon und Eisessig (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 2463). $C_6H_5.CHO + CH_3.CO.C_6H_5 = C_{15}H_{12}O + H_2O$. Beim Erhitzen von Ketophenylparakophenon (Bd. II, S. 1978) auf 225° (KNÖVENAGEL, *A*, 281, 48). $C_{17}H_{12}O_4 = C_{15}H_{12}O + CO + CO_2$. — *D.* Man lässt ein Gemisch aus 12 g Acetophenon und 10,5 g Benzaldehyd mit 3 ccm Natriummethylatlösung (von 20%) einige Tage bei Winterkälte stehen (CLAISEN, *B.* 20, 657). Man versetzt die Lösung von 21 g Benzaldehyd und 24 g Acetophenon in 200 g Alkohol mit 20 g Natronlauge (von 10%) und lässt 24 Stunden stehen (KOSTANECKI, ROSSBACH, *B.* 29, 1492). — Grofse, durchsichtige, hellgelbe, rhombische Prismen (aus Ligroïn), die beim Aufbewahren matt werden. Schmelzp.: 57—58°. Siedet fast unzersetzt bei 345—348°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, weniger in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Benzoësäure und wenig Benzoylameisensäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) auf 200°, zum Theil in Bittermandelöl und Acetophenon. Wird von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 190° zu Dibenzylmethan $C_{15}H_{16}$ reducirt. Beim Erhitzen mit Alkohol und Natronlauge entstehen α- und β-Dibenzaltriacetophenon $C_{38}H_{32}O_3$.

Oxim $C_{15}H_{13}NO = C_6H_5.CH:CH.C(N.OH).C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 107—108° (RUPE, SCHNEIDER, *B.* 28, 965). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Nach GOLDSCHMIDT (*B.* 28, 986) entstehen, beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Benzylidenacetophenon mit $NH_3O.HCl$ und Natronlauge, zwei **Oxime**:

a. (Syn-?)Derivat. Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 140° (GOLDSCHMIDT). Geht, beim Liegen in das b-Derivat über.

b. (Anti-?)Derivat. Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 68° GOLDSCHMIDT).

Diphenyldihydroisoxazol $C_{15}H_{13}NO = CH_2\langle{}^{CH(C_6H_5)}_{C(C_6H_5):N}\rangle O$. *B.* Bei 1½ stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) 3-Chlordiphenylpropanon(1) mit der wässerigen Lösung von (1½ Mol.) $NH_3O.HCl$ und (1½ Mol.) Na_2CO_3 (RUPE, SCHNEIDER, *B.* 28, 965). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 73°. Wird auch, beim längeren Kochen mit verd. Säuren, nicht zersetzt.

1²-Nitrodiphenylpropenon(1), Benzyliden-o-Nitroacetophenon $C_{15}H_{11}NO_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Aus o-Nitroacetophenon und Benzaldehyd, gelöst in Alkohol, und verd. Natronlauge (ENGLER, DORANT, *B.* 28, 2498). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Zerfällt, beim Stehen am Sonnenlicht, in Indigo, Benzoësäure und Bittermandelöl.

1²-Aminodiphenylpropenon, Benzyliden-o-Aminoacetophenon $C_{15}H_{13}N_2O = C_6H_4(NH_2).CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 1²-Nitroacetophenon mit $SnCl_2$ + HCl (ENGLER, DORANT, *B.* 28, 2500). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 147°. Beim Einleiten von Luft in die alkoholische Lösung des Hydrochlorids entsteht Indigo.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 165° (ENGLER, DORANT).

Phenylolpropenonphenyl $C_{15}H_{12}O_2$. a. ***Oxybenzalacetophenon*** $OH.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$. a. o-Derivat. *B.* Das Natriumsalz entsteht, neben Benzaldiacetophenon, aus Salicylaldehyd, Acetophenon und Natronlauge (BABLICH, KOSTANECKI, *B.* 29, 233). — *D.* Man versetzt die Lösung von 50 g Salicylaldehyd in 140 g Natronlauge (von 10%) abwechselnd mit 50 g Acetophenon (gelöst in 100 ccm Alkohol) und 200 ccm Natronlauge (von 10%). Man füllt mit Wasser und soviel Alkohol, dass eine klare Lösung entsteht, auf 2 l auf, lässt 8 Tage stehen und säuert dann vorsichtig mit verd. HCl an (HARRIES, BUSSE, *B.* 29, 378). — Gelbe Blätter (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 153—155° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in $CHCl_3$, sehr schwer in CS_2. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht der Phenolalkohol $C_{15}H_{16}O_2$.

Acetylderivat $C_{17}H_{14}O_3 = C_{15}H_{11}O.OC_2H_3O$. Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 68—69° (BABLICH, KOSTANECKI).

Benzoat $C_{22}H_{16}O_2 = C_{15}H_{11}O.OC_7H_5O$. Krystalle. Schmelzp.: 102° (HARRIES, BUSSE, *B.* 29, 379).

b. m-Derivat. *B.* Analog dem o-Derivat (BABLICH, KOSTANECKI, *B.* 29, 235). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$.

Acetylderivat $C_{17}H_{14}O_3 = C_{15}H_{11}O.OC_2H_3O$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 102—103° (BABLICH, KOSTANECKI).

c. p-Derivat. Schüppchen (aus Benzol). Schmelzp.: 182—183,5° (BABLICH, KOSTANECKI, *B.* 29, 236).

Acetylderivat $C_{17}H_{14}O_3 = C_{15}H_{11}O.OC_2H_3O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 129—131° (BABLICH, KOSTANECKI).

b. ***o-Oxyphenylstyrylketon*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\ CH:CH.CO.C_6H_4.OH$. **Methyläther** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.C_8H_7$. *B.* Wie bei dem Aethyläther (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* 25, 3536). — Nadeln. Schmelzp.: 106—107°.

Oxim $C_{16}H_{15}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.C(:N.OH).C_8H_7$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122—123° (ST., G.).

Aethyläther $C_{17}H_{16}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_8H_7$. *B.* Aus 10 g Zimmtsäurechlorid, 7 g Phenetol, gelöst in 30 g CS_2, und 10 g $AlCl_3$ (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* 25, 3535). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 74—75°.

Oxim $C_{17}H_{17}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.C(:N.OH).C_8H_7$ (?). Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 107—108° (ST., G.). Unlöslich in Alkalien. Verbindet sich nicht mit Essigsäureanhydrid; beim Erhitzen mit HCl wird nicht NH_3O abgespalten.

5-Brom-2-Oxybenzalacetophenon $C_{15}H_{11}BrO_2 = OH.C_6H_3Br.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben 5-Brom-2-Oxybenzaldiacetophenon, bei allmählichem Eintragen von 10 Thln. NaOH, gelöst in 10 Thln. Wasser, in die Lösung von 8 Thln. 5-Bromsalicylaldehyd und 5 Thln. Acetophenon in Alkohol (KOSTANECKI, OPPELT, *B.* 29, 245). Man giefst, nach 24 Stunden, in viel Wasser, wobei sich nur das 5-Brom-2-Oxybenzaldiacetophenon abscheidet, und fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 168° unter Zersetzung.

Aethyläther, 5-Brom-2-Aethoxybenzalacetophenon $C_{17}H_{15}BrO_2 = C_{15}H_{10}BrO_2.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-2-Oxybenzalacetophenon mit C_2H_5J und alkoholischer Kalilauge (KOSTANECKI, OPPELT). Bei längerem Kochen von 5-Brom-2-Aethoxybenzalacetophenondibromid, gelöst in Alkohol, mit frisch gefälltem Kupfer (K., O.). Beim Eintragen von Natronlauge in die Lösung von Aethyläther-5-Bromsalicylaldehyd und 5,2 g Acetophenon in 60 g Alkohol (K., O.). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 98—100°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit dunkelrother Farbe.

Acetylderivat $C_{17}H_{13}BrO_3 = C_{15}H_{10}BrO.OC_2H_3O$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133,5—135° (KOSTANECKI, OPPELT).

Methoxylphenyldibromstyrylketon $C_{16}H_{12}Br_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.CBr:CBr.C_6H_5$. *B.* Aus $CH_3O.C_6H_4.C:C.C_6H_5$ und überschüssigem Brom in der Kälte (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* 25, 3538). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—140°.

α-Cumarylphenylketon $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{O}_{CH}\rangle C.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von konz. Kalilauge in die warme Lösung von Acetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid in Alkohol (KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* 29, 237). Man fällt durch Wasser. — Säulen (aus seidendem Alkohol). Schmelzp.: 91°. Siedep.: 360°. Zerfällt, beim Schmelzen mit KOH, in Benzoësäure und Cumaron.

2-Brom-α-Cumarylphenolketon $C_{15}H_9BrO_2 = C_6H_3Br\langle{}^{O}_{CH}\rangle C.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln, bis zur Lösung, von 5-Bromacetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid, suspendirt in warmem Alkohol, mit Kalilauge (3:5) (Kostanecki, Oppelt, *B.* 29, 248). Beim Behandeln des aus 2-Oxybenzalacetophenon und Brom erhaltenen 5-Brom-2-Oxybenzalacetophenons mit Alkalien (K., O.). Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136—138°.

Verbindungen $C_{15}H_{10}O_4 = (OH)_2.C_6H_2\langle{}^{O-C.C_6H_5}_{CO.\ddot{C}H}$. a. ***β-Phenyldaphnetin*** $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$. *B.* Beim Stehen von Pyrogallol mit Benzoylessigsäureäthylester und Vitriolöl (Kostanecki, Weber, *B.* 26, 2906). — Lange, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, wasserfrei, bei 190—192°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kochendem Wasser. Löst sich in Natron mit rother Farbe. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Diacetylderivat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8O_2(O.C_2H_3O)_2$. Breite Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 133—134° (Kostanecki, Weber, *B.* 26, 2907).

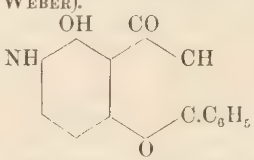
b. ***m-Dioxy-β-Phenylcumarin.*** *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von Benzoylessigsäureäthylester mit Phloroglucin, $ZnCl_2$ und etwas Eisessig auf dem Wasserbade (Kostanecki, Weber, *B.* 26, 2907). Siehe das Methylätheracetat (s. u.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 234—235°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Löst sich in Natron mit intensiv gelber Farbe.

Methyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_{15}H_9O_3.OCH_3$. *B.* Beim Kochen des Methylätheracetates $C_{18}H_{14}O_5$ (s. u.) mit Kalilauge (Ciamician, Silber, *B.* 27, 420). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 207°.

Methylätheracetat $C_{18}H_{14}O_5 = C_2H_3O_2.C_{15}H_8O_2.OCH_3$. *B.* Entsteht neben Diacetylcotoïn, beim Kochen von Cotoïn mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Ciamician, Silber, *B.* 27, 419). — Lange, gelbe, glänzende Nadeln und Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°.

Diacetylderivat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8O_2(O.C_2H_3O)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 180—181° (Kostanecki, Weber).

c. ***Dioxyflavon*** $C_{15}H_{10}O_4$ =



. *B.* Beim Versetzen einer Lösung in Alkohol (von 50%) von 1 Mol. Gallochloracetophenon und 1 Mol. Benzaldehyd mit konc. Kalilauge bis zu alkalischer Reaktion (Friedländer, Riedt, *B.* 29, 879). Beim Erwärmen eines Gemisches aus Anhydroglykopyrogallol und Benzaldehyd, gelöst in verd. Alkohol, mit konc. HCl (F., R.). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Die Lösung in verd. Natronlauge ist gelbroth. Beim Erhitzen mit konc. Kalilauge wird Acetophenon abgespalten. Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge gelb.

Das **Acetylderivat** schmilzt bei 198—199°.

2. ***6-Phenylindanon(7), Phenolhydrindon*** $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle CH.C_6H_5$. *B.* Man löst 10 g getrocknete α-Phenylhydrozimmtsäure in 80 g auf 140° erwärmtem Vitriolöl und giefst die Lösung auf 240 g Eis (Miller, Rohde, *B.* 25, 2096). Man schüttelt mit Aether aus. Entsteht, neben ββ Diphenylpropionsäure und Phenylendiphenyldipropionsäure $C_{24}H_{22}O_4$, beim Erwärmen auf 50° von Zimmtsäure mit Benzol und Vitriolöl (Liebermann, Hartmann, *B.* 25, 2124). — Schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Siedet, unter partieller Zersetzung, bei 344°. Die einmal geschmolzene Substanz schmilzt häufig bei 65—66° (M., R.). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton und Benzol, leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Reducirt, beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung. Bei der Oxydation durch HNO_3 entstehen Benzoësäure und Phtalsäure. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge entstehen β-Desoxybenzoïn-o-Carbonsäure und Oxyphenylhydrindon.

Oxim $C_{15}H_{13}NO = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{C(:NOH)}\rangle CH.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141° (Liebermann, Hartmann).

Oxyphenylhydrindon $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle C(OH).C_6H_5$ (?). *B.* Entsteht, neben β-Desoxybenzoïn-o-Carbonsäure $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CO_2H$, bei wiederholtem Schütteln einer ätherischen Lösung von Phenylhydrindon mit Natronlauge (von 10%) (Miller, Rohde,

B. 25, 2098). Findet sich in der ätherischen Lösung. — Sechsseitige Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.: 129°.

Acetat $C_{17}H_{14}O_3 = C_{15}H_{11}O_2.C_2H_3O$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 167° (Miller, Rohde).

4. Ketone $C_{16}H_{14}O$.

1. ***9,9-Dimethyldihydroanthrenon(10), Dimethylanthron*** $C_6H_4<\substack{CO \\ C(CH_3)_2}>C_6H_4$. *B.* Bei 3½stündigem Kochen von (12 g) Anthranol (s. Bd. II, S. 902) mit (12 g) Kali, (60 g) Wasser und (40 g) Methyljodid (Hallgarten, *B.* 2, 2508). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Benzol und Aether, schwer in Ligroïn. Liefert, mit CrO_3, Essigsäure und Anthrachinon.

2. ***Diphenyl-1-Methylpropenon(3), Dypnon*** $CH_3.C(C_6H_5):CH.CO.C_6H_5$. *B.* Bei zweitägigem Stehen von 15 g Acetophenon mit 19 g Zinkäthyl; man sättigt abgekühltes Acetophenon mit Salzsäuregas und destillirt das Produkt, am anderen Tage, im Vakuum (Delacre, *Privatmitth.*). — Dickflüssig. Siedep.: 225° bei 22 mm. Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, theilweise in Acetophenon, Triphenylbenzol, Diphenylfuran, den Körper $C_{16}H_{12}O$ und Benzoësäure. Beim Kochen mit Zinkäthyl entheht Dypnopinakon $C_{28}H_{30}(OH)_2$. Beim Erhitzen mit Nitrobenzol auf 280° entsteht Diphenylfuran $C_{16}H_{12}O$.

Oxim $C_{16}H_{15}NO = CH_3.C(C_6H_5):CH.C(N.OH).C_6H_5$. Schmelzp.: 65° (Delacre). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

3. ***Methophenylpropenonphenyl*** $CH_3.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_5$.

o-Oxybenzalmethyl-p-Tolylketon $C_{16}H_{14}O_2 = OH.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Entsteht, neben o-Oxybenzal di-Methyl-p-Tolylketon, bei 24 stündigem Stehen von 1 Thl. Salicylaldehyd und 1 Thl. Methyl-p-Tolylketon, gelöst in Alkohol, mit der Lösung von 1 Thl. NaOH in wenig Wasser (Kostanecki, Tambor, *B.* 29, 239). Man behandelt das Produkt mit verd. Natronlauge, in welcher nur das o-Oxybenzalmethyl-p-Tolylketon löslich ist. — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 152°.

Acetylderivat $C_{18}H_{16}O_3 = C_{26}H_{18}O.OC_2H_3O$. Blättchen. Schmelzp.: 112° (Kostanecki, Tambor).

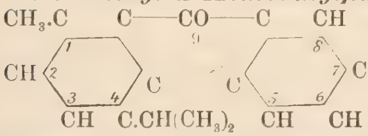
α-Cumaryl-p-Tolylketon $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4<\substack{O \\ CH}>C.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Analog dem α-Cumarylphenylketon (Kostanecki, Tambor, *B.* 29, 239). — Breite Spiefse (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Zerfällt, beim Schmelzen mit KOH, in Cumaron und p-Toluylsäure.

4. ***Benzoylindan, Phenylhydrindenketon*** $C_6H_5.CO.CH<\substack{CH_2 \\ CH_2}>C_6H_4$. *B.* Aus 25 g Hydrindencarbonsäurechlorid, 100 g Benzol und 30 g $AlCl_3$ (Perkin, Révay, *Soc.* 65, 245). — Mikroskopische Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 107°.

Keton $C_{16}H_{12}Br_2O$ s. S. 250.

5. Ketone $C_{17}H_{16}O$.

1. ***1-Methyl-4-Methoäthylfluorenon, Retenketon***



CH. *B.* Beim Glühen von Retenchinon mit $Ba(OH)_2$ (Ekstrand, *B.* 17, 692). Entsteht, in sehr kleiner Menge, beim Behandeln von Retenchinon mit alkalischer Chamäleonlösung (B., H.). Beim Behandeln von Retenglykolsäure $C_{10}H_{16}C(OH).CO_2H$ mit Chromsäuregemisch (Bamberger, Hooker, *A.* 229, 136). — *D.* Man erhitzt möglichst gelinde, in einer schräg gestellten und vorn mit etwas PbO beschickten Röhre 1 Thl. Retenchinon mit 9 Thln. gelbem Bleioxyd. Das Destillat wird abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. — Schwefelgelbe, glasglänzende, flache Prismen oder trimetrische (Oebbecke, *A.* 229, 139), dünne Tafeln. Schmelzp.: 90°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn und Eisessig. Unlöslich in $NaHSO_3$. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin, wohl aber mit Phenylhydrazin. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Retenfluoren $C_{17}H_{18}$.

2. ***Diphenyl-1²-Propenyläthanon, Allyldesoxybenzoïn*** $C_6H_5.CO.CH(C_3H_5).C_6H_5$. *B.* Aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und Allyljodid (Budderberg, *B.* 23, 2067). — Flüssig. Siedepunkt: 335—337°.

3. *9-Propyldihydroanthrenon(10)* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(C_3H_7)\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$.

Propyloxanthranol $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\cdot C_3H_7\\O\\C\cdot OH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Bei der Oxydation von Propylanthranolpropyläther $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_3H_7)\\C(OC_3H_7)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ mit verdünnter Chromsäurelösung, in der Kälte (Hallgarten, *B.* 22, 1071). Bei $3^1/_2$stündigem Erhitzen von (20 g) Anthrachinon mit (40 g) Zinkstaub, (40 g) Propyljodid, (30 g) KOH und (1000 ccm) Wasser (H.). — Krystalle. Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Aether. Unlöslich in Alkalien.

6. 9,9-Diäthyldihydroanthrenon(10), Diäthylanthron $C_{18}H_{18}O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\C(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht, neben Anthranoläthyläther, durch mehrtägiges Kochen von Anthranol $C_{14}H_{10}O$ mit überschüssiger koncentrirter Kalilauge und C_2H_5J (Goldmann, *B.* 21, 1180). Wird durch kaltes Ligroïn vom flüssigen Anthranoläthyläther getrennt. Entsteht auch beim Uebergiefsen von Diäthylanthracenhydrür $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\C(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ mit einer Lösung von CrO_3 in Eisessig (G.). — Wasserklare, rhombische (Fock, *B.* 21, 2505) Pyramiden (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 136°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von HJ (mit Phosphor) bei 200° zu Diäthylanthracenhydrür $C_{18}H_{20}$ reducirt.

7. Isoamylhydroanthron $C_{19}H_{20}O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CH[CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2]\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Bei 8stündigem Kochen von (10 g) Anthranol mit (10 g) Kali, (50 ccm) Wasser und (44 g) Isoamyljodid (Hallgarten, *B.* 21, 2509). — Krystalle. Schmelzp.: 252—253°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol und Ligroïn, unlöslich in Eisessig. Die verdünnten Lösungen fluoresciren blau.

8. Ketone $C_{20}H_{22}O$.

1. *9,9-Dipropyldihydroanthrenon(10), Dipropylanthron* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\C(C_3H_7)_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht, neben Propylanthranolpropyläther, bei 4stündigem Kochen einer Lösung von (5 g) Anthranol und 5 g Kali in (25 g) Wasser mit (12—13 g) Propyljodid (Hallgarten, *B.* 22, 1069). Man kocht mit Wasser aus und fällt den Rückstand mit Ligroïn. Gelöst bleibt Propylanthranolpropyläther. — Rhomben (aus Benzol). Schmelzpunkt: 124°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether, Eisessig und Benzol, wenig löslich in Ligroïn, unlöslich in Alkalien. Chromsäure (und Eisessig) erzeugt Anthrachinon. Wird von Jodwasserstoff zu Dipropylanthracendihydrür $C_{20}H_{24}$ reducirt.

2. *Keton* $C_{20}H_{22}O$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Methyl-o-Xylylketon (Claus, *J. pr.* [2] 41, 411). — Nadeln. Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol.

I. Ketone $C_nH_{2n-20}O$.

1. Diphenylpropinon $C_{15}H_{10}O = C_6H_5.CO.C:C.C_6H_5$.

Phenylolpropinonphenyl $C_{15}H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.CO.C:C.C_6H_5$. **Methyläther** $C_{16}H_{12}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.C:C.C_6H_5$. *B.* Aus Phenylpropiolsäurechlorid und Anisol, gelöst in CS_2, mit $AlCl_3$ (Stockhausen, Gattermann, *B.* 25, 3538). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Ueberschüssiges Brom erzeugt, in der Kälte, nur ein Dibromid.

2. 6-Phenomethenindanon(5), β-Benzyliden-α-Hydrindon $C_{16}H_{12}O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle C:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches aus Indanon(5) und (1 Mol.) Benzaldehyd mit wenig alkoholischem Kali (Kipping, *Soc.* 65, 498). — Tafeln und Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Bromid $C_{16}H_{12}Br_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle CBr.CHBr.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylidenhydrindon, gelöst in $CHCl_3$, und Brom (Kipping). — Nadeln. Schmilzt bei 144—145°, unter geringer

Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Benzol. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge oder HJ wird Benzylidenhydrindon regenerirt.

3. Ketone $C_{17}H_{14}O$.

1. ***Diphenylpentadiënon(1), Cinnamylenacetophenon*** $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 50 g Zimmtaldehyd und 45 g Acetophenon, gelöst in 200 g Alkohol, mit 20 g Natronlauge (von 10%) (SCHOLTZ, *B.* 28, 1730). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102—103°. Wird durch Vitriolöl kirschroth gefärbt.

Oxim $C_{17}H_{15}NO = C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(N.OH).C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° (SCHOLTZ, *B.* 28, 1730). Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol. Zerfällt, bei der Destillation, in H_2O und 2,6-Diphenylpyridin.

5³,5⁴-Phenyldiolpentadiënonphenyl $C_{17}H_{14}O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5$. **Piperonylenacetophenon** $C_{18}H_{14}O_3 = CH_2{<}O_2{>}C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Piperonylakroleïn und Acetophenon mit einigen Tropfen Natronlauge (von 10%) (SCHOLTZ, *B.* 28, 1194). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Acetessigester und Benzol, sehr wenig in CS_2, unlöslich in Ligroïn.

2. ***1,2-Diphenylcyclopentenon(4)*** $\begin{matrix}C_6H_5.C.CH_2\\ C_6H_5.\overset{..}{C}.CH_2\end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Bei 5 Minuten langem Kochen von Anhydroacetonbenzil (s. u.) mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 422). Bei kurzem Kochen von Anhydroacetonbenzilcarbonsäure mit rauch. HJ (JAPP, LANDER, *Proceed. chem. soc.*, Nr. 165, S. 107, 109). — Nadeln (aus Wasser), lange, dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Wird von $KMnO_4$ zu Diphenylmaleïnsäure oxydirt.

Phenylhydrazinderivat $C_{23}H_{20}N_2 = C_{17}H_{14}.N_2H.C_6H_5$. Kurze, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 170—180° (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 423). Schwer löslich in Alkohol.

Diphenylchlorcyclopentenon $C_{17}H_{13}ClO = \begin{matrix}C_6H_5.C{=\!=}CH\\ C_6H_5.CCl.CH_2\end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Bei 24stündigem Stehen einer Lösung von Anhydroacetobenzil in koncentrirter alkoholischer Salzsäure (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 428). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Seideglänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100°, die Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$ (s. u.).

Diphenylcyclopentenolon, Anhydroacetonbenzil $C_{17}H_{14}O_2 = \begin{matrix}C_6H_5.C:CH.CO\\ C_6H_5.C(OH).CH_2\end{matrix}$. *B.* Man schüttelt 100 g völlig reinen Acetons mit 150 g Benzil und 1 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) und fügt, sobald klare Lösung erfolgt ist, noch 20—30 ccm derselben Kalilauge hinzu und schüttelt. Nach 24 Stunden wird das abgeschiedene feste Produkt mit heifsem Wasser geschüttelt, dann mit Aether gewaschen und aus heifsem Alkohol oder Benzol umkrystallisirt (JAPP, MILLER, *B.* 18, 182). $C_{14}H_{10}O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{14}O_2 + H_2O$. — Grofse, kanariengelbe Prismen. Schmelzp.: 147°. Durch Behandeln mit CrO_3 und Eisessig wird Anhydroacetonbenzil in farblosen Prismen erhalten, die bei 149° schmelzen. Wird durch HJ in Diphenylcyclopentenon $C_{17}H_{14}O$ und dann in Diphenylcyclopenton übergeführt. Mit Sn und HCl entsteht ein Körper $C_{34}H_{34}O_2$. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 wird eine Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$ gebildet. AlkoholischeSalzsäure erzeugt den Körper $C_{17}H_{13}ClO$. Beim Kochen mit verdünnter HNO_3 entstehen Benzil, Oxalsäure, Benzoësäure und p-Nitrobenzoësäure (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 429). Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Mit CrO_3 und Eisessig entsteht β-Benzoylhydrozimmtsäure $C_{16}H_{14}O_3$. Mit BrONa entsteht β-Benzoylzimmtsäure.

Phenylhydrazinderivat $C_{23}H_{20}N_2O = C_{17}H_{14}O.N_2H.C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 197° (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 422). Schwer löslich in kochendem Alkohol.

Bromanhydroacetonbenzil $C_{17}H_{13}BrO_2$. *B.* Beim Stehenlassen einer Lösung von Anhydracetonbenzil in $CHCl_3$ mit Brom (JAPP, MILLER, *B.* 18, 184). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 172° unter Zersetzung. Wenig löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$. *B.* Bei ½stündigem Kochen von 10 g Anhydroacetonbenzil mit 100 g Wasser und 50 ccm Vitriolöl (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 425). Beim Erhitzen von Diphenylchlorcyclopentenolon $C_{17}H_{13}ClO$ (s. o.) mit alkoholischem NH_3, im Rohr, auf 100° (J., B.). — Glänzende Prismen (aus Benzol). Krystallisirt, aus Benzol, auch in benzol-

haltigen Prismen. Die benzolfreien Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 195—200°. Schwer löslich in heifsem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO und den Körper $C_{33}H_{24}O$.

Verbindung $C_{33}H_{24}O$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$ (s. o.) im Vakuum auf 200—205° (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 526). $C_{34}H_{24}O_2 = C_{33}H_{24}O + CO$. — Krystallisirt (aus Benzol), mit 1 Mol. Benzol, in viereckigen Tafeln. Schmelzp.: 162—163°. Schwer löslich in kochendem Alkohol. Liefert mit Phenylhydrazin ein bei 250° schmelzendes Derivat $C_{33}H_{24}.N_2H.C_6H_5$, das in blassgelben Nadeln krystallisirt und sehr schwer löslich in Alkohol ist.

3. ***Diphenylpentadiënon(3), Dibenzylidenaceton*** $(C_6H_5.CH:CH)_2.CO$. B. Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge von 2 Mol. Bittermandelöl und 1 Mol. Aceton (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 350, 2461; BAEYER, *A. Spl.* 5, 82; G. SCHMIDT, *B.* 14, 1460). Entsteht, neben viel Benzylidenaceton, beim Versetzen eines Gemisches von Bittermandelöl und Aceton mit Natronlauge (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 141). $2C_7H_6O + C_3H_6O = C_{17}H_{14}O + 2H_2O$. Benzylidenaceton (7 Thle.), gelöst in (150 Thln.) Alkohol und (200 Thln.) Wasser, verbindet sich mit (5 Thln.) Benzaldehyd, auf Zusatz von (20 Thln. 10procentiger) Natronlauge quantitativ zu Dibenzylidenaceton (CLAISEN). — *D.* Man tröpfelt in ein stark abgekühltes Gemisch von 20 Thln. Benzaldehyd, 6 Thln. Aceton und 40 Thln. Essigsäure 30 Thle. H_2SO_4, lässt 6—8 Stunden in Eiswasser stehen, giefst dann in Wasser und krystallisirt den, mit Natron gewaschenen, Niederschlag aus Aether um (CL., *B.* 14, 2460). Man lässt ein Gemenge von 7 Thln. Benzylidenaceton $C_{10}H_{10}O$, 5 Thln. Benzaldehyd, 200 Thln. Wasser, 150 Thln. Alkohol und 20 Thln Natronlauge (von 10%) 2—3 Tage stehen (CLAISEN, PONDER). — Monokline Tafeln oder Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 112—112,5°. Zersetzt sich gröfsentheils bei der Destillation. Mol.-Verbrennungswärme = 2089 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 420). Leicht löslich in $CHCl_3$, viel schwerer in Aether und noch schwerer in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit tieforangerother Farbe. Färbt sich, beim Uebergiefsen mit rauchender Salzsäure, dunkel zinnoberroth, ohne sich zu lösen, unter Bildung eines unbeständigen Additionsproduktes.

Bromid $C_{17}H_{14}Br_4O = (C_6H_5.CHBr.CHBr)_2.CO$. *D.* Man giefst Brom in eine Lösung von Dibenzylidenaceton in $CHCl_3$ (CL., CL., *B.* 14, 2461). — Kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 208—211° (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 143). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

5-Chlor-2-Nitrozimmtsäureketon $C_{17}H_{10}Cl_2N_2O_5 = [C_6H_3Cl(NO_2).CH:CH]_2.CO$. *B.* Aus 5-Chlor-2-Nitrobenzaldehyd, Aceton und Natronlauge (s. das Keton $C_{17}H_{14}Cl_2N_2O_7$ S. 237) (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 143). Entsteht auch bei ½stündigem Kochen des Ketons $C_{17}H_{14}Cl_2N_2O_7$ mit Essigsäureanhydrid. — Goldglänzende Nadeln. Unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Di-1²,4²-Phenylolpentadiënon, Di-o-Cumarketon $C_{17}H_{14}O_3 = (OH.C_6H_4.CH:CH)_2.CO$. *B.* Diglyko-o-Cumarketon zerfällt, beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 2%), im Rohr, auf 100° in Glykose und Dicumarketon (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1968). $(C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:CH)_2.CO + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{17}H_{14}O_3$. — Gelbbraunes Pulver. Schmelzp.: 160°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dipiperonylakrylsäureketon $C_{19}H_{14}O_5 = (CH_2:O_2:C_6H_3.CH:CH)_2.CO$. *B.* Aus (2,4 g) Piperonal mit (2 g) Aceton und (25 ccm) Natronlauge (von 1½%) (HABER, *B.* 24, 617). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aceton, unlöslich in Ligroïn. Färbt Vitriolöl intensiv blau.

Diglyko-o-Cumarketon $C_{29}H_{34}O_{13} + 4H_2O = (C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH:CH)_2CO$. *B.* Siehe Methylglykocumarketon (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1967). — Krystalle (aus Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 257°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in siedendem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit kirschrother Farbe. Wird von Emulsin nicht angegriffen. Verdünnte H_2SO_4 spaltet in Glykose und Dicumarketon.

Dibromdipiperonylakrylsäureketon $C_{19}H_{12}Br_2O_5 = (CH_2:O_2:C_6H_2Br.CH:CH)_2.CO$. *B.* Entsteht, neben Methylbrompiperonylakrylsäureketon, beim Erwärmen von (5 g) Brompiperonal mit (15 ccm) Aceton und (4—5 ccm) Natronlauge (von 3%) (OELKER, *B.* 24, 2596). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Kaum löslich in Alkohol u. s. w.

Dinitrodipiperonylakrylsäureketon $C_{19}H_{12}N_2O_9 = [CH_2:O_2:C_6H_2(NO_2).CH:CH]_2.CO$. *B.* Aus (1 Mol.) Dipiperonylakrylsäureketon, gelöst in Eisessig, und (1½ Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (HABER, *B.* 24, 618). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 218°. Schwer löslich in Alkohol, mäfsig löslich in Eisessig und Aceton.

4. 1,5-Diphenyl-1-Cyclohexenon(3) $C_{18}H_{16}O = \frac{CH.CO.CH_2}{C_6H_5.\dot{C}.CH_2.\dot{C}H.C_6H_5}$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 160° von 1,5-Diphenyl-1-Cyclohexenon(3)-Carbonsäureester(4) mit verd. Salzsäure (Knoevenagel, Schmidt, *A.* 281, 59). — Schmelzp.: 70—72°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn.

Methylanhydroacetonbenzil $C_{18}H_{16}O_2 = \frac{C_6H_5.C \quad CH.CO}{C_6H_5.\dot{C}(OH).CH_2.\dot{C}H_2}$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen bei 20—25° von 70 g pulverisirtem Benzil mit 25 g Methyläthylketon und 10 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (Japp, Burton, *Soc.* 51, 431). — Dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°.

Phenylchlorpropylenhydrindon $C_{18}H_{15}ClO = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle CH.CCl:CH.CH_2.C_6H_5$ (?). *B.* Entsteht, neben Indanon, beim Behandeln eines Gemenges von 25 g Phenylpropionsäurechlorid und 40 g Ligroïn (Siedep.: 60—70°) mit 25 g $AlCl_3$, unter zeitweiligem Erwärmen im Laufe ½ Stunde (Kipping, *Soc.* 65, 486). Bei der Destillation des Rohproduktes mit Wasser geht erst Indanon und dann das Keton $C_{18}H_{15}ClO$ über. — Glänzende Tafeln (aus Ligroïn + wenig Essigäther). Schmelzp.: 81—82°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht Phtalsäure.

Oxim $C_{18}H_{16}ClNO = C_{18}H_{15}Cl:N.OH$. Lange Nadeln (aus Ligroïn + Essigäther). Schmilzt, nicht unzersetzt, bei 163—164° (Kipping). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Essigäther.

5. Ketone $C_{19}H_{18}O$.

Isoamylenanthron s. S. 244.

Dimethylanhydroacetonbenzil $C_{19}H_{18}O_2 = \frac{C_6H_5.C:CH.CH_2CO}{C_6H_5.\dot{C}(OH).CH_2.\dot{C}H_2}$. *B.* Aus 60 g Benzil, 25 g Diäthylketon und 10 ccm Kalilauge (Japp, Burton, *Soc.* 51, 432). — Dicke, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°.

Aethylanhydroacetonbenzil $C_{19}H_{18}O_2 = \frac{C_6H_5.C \quad CH.CO}{C_6H_5.\dot{C}(OH).CH_2.CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Aus Benzil, Methylpropylketon und Kalilauge (Japp, Burton, *Soc.* 51, 432). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°.

6. Keton $C_{20}H_{20}O = \frac{C_6H_5.CH.CH_2.CO.CH}{C_6H_5.CH.CH_2.C.CH_3} = \frac{C_6H_5.CH.C.CO.CH_3}{C_6H_5.CH.CH_2.C.CH_3}$ (?).

B. Beim Eintragen, unter Kühlung, von 3 g alkoholfreiem Natriumäthylat in die Lösung von 2 g 4,5-Diphenyloktandion(2,7) in 800 ccm absol. Alkohol (Harries, Eschenbach, *B.* 29, 386). Man lässt 12—24 Stunden, unter Umschütteln, stehen, neutralisirt mit Eisessig, dampft ein, und extrahirt den Rückstand mit Aether. Der Rückstand, nach Verjagung des Aethers, wird mit heißem Ligroïn ausgezogen. — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°; Siedep.: 330—335°; 214—215° bei 8,5 mm. 1 g löst sich in 2½ ccm heißem Alkohol. Bei der Oxydation mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht Benzoësäure.

7. Keton $C_{22}H_{24}O$.

Amylanhydroacetylbenzil $C_{22}H_{24}O_2 = \frac{C_6H_5.C:CH.CO.CH_2.CH_2}{C_6H_5.C(OH).CH_2.CH_2.CH_2}\rangle CH_2$. *B.* Aus Benzil, Methylhexylketon und Kalilauge (Japp, Burton, *Soc.* 51, 433). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150,5°.

8. Bis-Methyläthophenylpentadiënon(3), Dicuminalaceton $C_{23}H_{26}O = CO(CH:CH.C_6H_4.CH(CH_3)_2)_2$. *B.* Bei 3—4 tägigem Stehen eines Gemenges aus 20 Thln. Cuminol, 4 Thln. Aceton, 300 Thln. Wasser, 250 Thln. Alkohol und 20 Thln. Natronlauge (von 10%) (Claisen, Ponder, *A.* 223, 148). Aus 20 Thln. Cuminol, 4 Thln. Aceton, 40 Thln. Eisessig und 30 Thln. H_2SO_4 bei 0° (Wildman, *Cuminreihe*, Upsala [1885], 113). — Hellgelbe, glänzende, lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—107°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether. Löslich in Vitriolöl mit orangerother Farbe.

K. Ketone $C_nH_{2n-22}O$.

I. Ketone $C_{17}H_{12}O$.

1. ***Naphtylmethanonphenyl(α), α-Phenylnaphtylketon*** $C_6H_5.CO.C_{10}H_7$. *B.* Entsteht, neben β-Phenylnaphtylketon, beim Eintragen von Zinkstückchen in ein siedendes Gemenge von Benzoylchlorid und Naphtalin (Grucarevic, Merz, *B.* 6, 1238). $C_6H_5.COCl + C_{10}H_8 = C_6H_5.CO.C_{10}H_7 + HCl$. Das Produkt wird destillirt und das oberhalb 300° Siedende aus Aetheralkohol umkrystallisirt. Entsteht, ebenfalls neben β-$C_6H_5.CO.C_{10}H_7$, beim Erhitzen eines Gemenges von Benzoësäure und Naphtalin mit P_2O_5 auf 200—220°; beim Erhitzen von α-Naphtoësäure mit Benzol und P_2O_5 auf 200° (Kollarits, Merz, *B.* 6, 54) oder beim Erhitzen von Naphtalin mit Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ (Roux, *A. ch.* [6] 12, 338). Bei der Oxydation von α Benzylnaphtalin $C_6H_5.CH_2.C_{10}H_7$ mit verdünnter HNO_3 (Vincent, Roux, *Bl.* 40, 166). — Trimetrische (Roux, *A. ch.* [6] 12, 340) Prismen. Schmelzpunkt: 75,5°. Siedep.: 385° (Schweitzer, *A.* 264, 196). Löslich in 41 Thln. absolutem Alkohol bei 12°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350°, in Naphtalin und Benzoësäure. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Benzoësäure. Wird von CrO_3 (und Essigsäure) zu Benzoylnaphtochinon $C_{17}H_{10}O_3$ oxydirt. Zerfällt, beim Erhitzen mit H_2SO_4, in Benzoësäure und β-Naphtalinsulfonsäure (Elbs, *J. pr.* [2] 35, 508). Mit Zink und alkoholischer Salzsäure entsteht das Pinakolin $(C_{10}H_7)_2.C(C_6H_5).CO.C_6H_5$.

Oxim $C_{17}H_{13}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_{10}H_7$. Büschelförmige Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 140—142° (Kegel, *A.* 247, 181; Spiegler, *M.* 5, 200).

Bromphenylnaphtylketon $C_{17}H_{11}BrO$. a. o-Bromphenylderivat $C_6H_4Br.CO.C_{10}H_7$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung und Umschütteln, von 20 g $AlCl_3$ in die Lösung von 20 g o-Brombenzoylchlorid und 12 g Naphtalin in 12 g CS_2 (Knoll, Cohn, *M.* 16, 208). Man erwärmt 3 Stunden lang auf 100°. — Monokline (Heberdey, *M.* 16, 209) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether.

Oxim $C_{17}H_{12}BrNO = C_6H_4Br.C(N.OH).C_{10}H_7$. *B.* Bei 196 stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von o-Bromphenylnaphtylketon mit überschüssigem $NH_3O.HCl$, Alkohol und einigen Tropfen HCl (Knoll, Cohn, *B.* 28, 1872). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 165°. Leicht löslich in Essigester, schwer in Alkohol und Ligroïn, unlöslich in Kalilauge. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Naphtindoxazen.

b. Bromnaphtylderivat $C_{10}H_6Br.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von α-Phenylnaphtylketon in CS_2 mit etwas mehr als 1 Mol. Brom und Aussetzen des Gemisches an die Sonne (Elbs, *J. pr.* [2] 35, 508). — Blättchen (aus Aetheralkohol). Schmelzpunkt: 98° (E.); 100,5° (Rospendowski, *J.* 1886, 1651).

Bromdinitrophenylnaphtylketon $C_{17}H_9BrN_2O_5 = C_{17}H_9Br(NO_2)_2O$. *B.* Beim Auflösen von Bromphenylnaphtylketon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (Elbs, *J. pr.* [2] 35, 509). — Kleine, glänzende, tiefgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, unter Gasentwickelung, gegen 90°.

2 Aminophenyl-α-Naphtylketon $C_{17}H_{13}NO = NH_2.C_6H_4.CO.C_{10}H_7$. *B.* Aus dem Amid der 2-α-Naphtoylbenzoësäure $C_{10}H_7.CO.C_6H_4.CO.NH_2$ (Graebe, *B.* 29, 827). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140,5°. Liefert, mit Aethylnitrit, Chrysoketon.

Phenylaminonaphtylmethanonaminophenyl $C_{23}H_{18}N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.C_{10}H_6.NH.C_6H_5$. *B.* Bei 6 stündigem Erhitzen auf 240° von Victoriablau $C[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C\begin{cases}C_{10}H_6\\NH(C_6H_5)Cl\end{cases}$ mit konc. HCl (Nathanson, Müller, *B.* 22, 1894). — Schmelzp.: 92°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{23}H_{18}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag. — Pikrat $C_{23}H_{18}N_2O.C_6H_3N_3O_7$. Brauner Niederschlag.

Bromphenylnaphtylketonsulfonsäure $C_{17}H_{10}BrO.SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylbromnaphtylketon mit Schwefelsäure (Elbs, Steinike, *B.* 19, 1967). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 116°. — $Pb.\bar{A}_2$.

Naphtylolmethanonphenyl, Phenyloxynaphtylketon $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5.CO.C_{10}H_6.OH$. **Aethyläther** $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5.CO.C_{10}H_6.OC_2H_5$. *B.* Aus α-Naphtoläthyläther mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (Gattermann, Ehrhardt, Maisch, *B.* 23, 1209). — Nadeln. Schmelzp.: 74—75°.

α-Benzoyl-α-Naphtochinon $C_{17}H_{10}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3\begin{cases}CO.CH\\CO.CH\end{cases}$. *B.* Bei der Oxydation einer siedenden Lösung von (1 g) Phenyl-α-Naphtylketon in (10 g) Eisessig durch

eine koncentrirte Lösung von (3 g) CrO_3 in Essigsäure (von 30%) (KEGEL, *A.* 247, 182). — Feine, seideglänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$ oder HNO_3, Benzoylphtalsäurehydrat $C_{15}H_{10}O_5$. Wird von $SnCl_2$ zu Benzoylhydronaphtochinon $C_{17}H_{12}O_3$ reducirt. Verbindet sich mit Anilin, unter Wasseraustritt.

α-Benzoyl α-Hydronaphtochinon $C_{17}H_{12}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3\langle{C(OH):CH \atop C(OH):CH}$. *B.* Beim Kochen von Benzoyl-α-Naphtochinon mit Zinnchlorürlösung (KEGEL, *A.* 247, 183). — Silberglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei 190—191°, unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Benzol. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein bei 154—155° schmelzendes Acetylderivat.

Anilino-α-Benzoylnaphtochinon $C_{23}H_{15}NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3\langle{CO.C.NH.C_6H_5 \atop CO.CH}$. *B.* Bei ¼stündigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von α-Benzoyl-α-Naphtochinon mit etwas überschüssigem Anilin (KEGEL, *A.* 247, 184). — Feine, rothe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 199—200°. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, Benzoyloxynaphtochinon $C_{17}H_{10}O_4$.

p-Toluido-α-Benzoylnaphtochinon $C_{24}H_{17}NO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3\langle{CO:C.NH.C_7H_7 \atop CO:CH}$. *B.* Aus α-Benzoyl-α-Naphtochinon und p-Toluidin (KEGEL). — Dunkelrothe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 196—197°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Benzoyloxynaphtochinon $C_{17}H_{10}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_3\langle{CO.C.OH \atop CO.CH}$. *B.* Beim Kochen von Anilinobenzoylnaphtochinon mit Kalilauge (KEGEL, *A.* 247, 185). Man fällt mit HCl. — Feine, gelbe Nädelchen. Schmilzt bei 220—222°, unter Zersetzung.

2. β-***Phenylnaphtylketon*** $C_6H_5.CO.C_{10}H_7$. Entsteht, neben α-Phenylnaphtylketon, beim Erhitzen eines Gemenges von Naphtalin und Benzoësäure mit P_2O_5 (KOLLARITS, MERZ), beim Behandeln eines Gemenges von Naphtalin und Benzoylchlorid mit Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1239) oder mit $AlCl_3$ (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 503; ROUX, *A. ch.* [6] 12, 341). Beim Erhitzen eines Gemenges von β-Naphtoësäure und Benzol mit P_2O_5 (KOLLARITS, MERZ). Man trennt die beiden isomeren Derivate durch Versetzen einer Benzollösung derselben mit Pikrinsäure: es fällt nur β-Pikrat aus (ROUSSET, *Bl.* [3] 15, 71). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 82°. Löslich in 49 Thln. absolutem Alkohol bei 12°. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in Naphtalin und Benzoësäure. — Pikrat $C_{17}H_{12}O.C_6H_3N_3O_7$. Krystalle. Schmelzp.: 112—113° (ROUSSET).

β-Benzoyl-α-Naphtochinon $C_{17}H_{10}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3\langle{CO.CH \atop CO.CH}$. *B.* Bei der Oxydation von β-Phenylnaphtylketon durch CrO_3 und Essigsäure (KEGEL, *A.* 247, 186). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130—132°. Leicht löslich in heifsem Benzol und Essigsäure. Liefert mit Alkali kein Oxyderivat. Bei der Oxydation durch verd. Salpetersäure entsteht eine **Säure** vom Schmelzpunkt 164—165°.

Anilino-β-Benzoylnaphtochinon $C_{23}H_{15}NO_3 = C_{17}H_9O_3.NH.C_6H_5$. *B.* Aus β-Benzoylnaphtochinon und Anilin (KEGEL, *A.* 247, 187). — Dunkelrothe, metallglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 209—210°. Fast unlöslich in Alkohol.

Oxim $C_{17}H_{13}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_{10}H_7$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174—176° (KEGEL, *A.* 247, 181).

Naphtylolmethanonphenylol(2), o-Dioxyphenylnaphtylketon $C_{17}H_{12}O_3 = OH.C_6H_4.CO.C_{10}H_6.OH$. a. α-Derivat. *B.* Aus α-Phenylnaphtylketonoxyd, beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 200° (PHOMINA, *A.* 257, 93). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—106°.

Dimethyläther $C_{19}H_{16}O_3 = C_{17}H_{10}O_3(CH_3)_2$. Gelbliches Krystallpulver. Schmelzp.: 64—66° (PHOMINA). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Diacetylderivat $C_{21}H_{16}O_5 = C_{17}H_{10}O_3(C_2H_3O)_2$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—137° (PHOMINA).

Oxim $C_{17}H_{13}NO_3 = C(N.OH)\langle{C_6H_4.OH \atop C_{10}H_6.OH}$. Gelbliches Pulver. Schmelzp.: 195—196° (PHOMINA).

b. β-Derivat. *B.* Aus β-Phenylnaphtylketonoxyd, wie das α-Derivat (PHOMINA, *A.* 257, 90). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—169°. Beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht β-Phenylnaphtylketonoxyd. — $K_2.C_{17}H_{10}O_3$. Gelbe Nadeln.

Dimethyläther $C_{19}H_{16}O_3 = C_{17}H_{10}O_3(CH_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 66—58° (PHOMINA).

Diäthyläther $C_{21}H_{20}O_3 = C_{17}H_{10}O_3(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 138—141° (PHOMINA).

Diacetylderivat $C_{21}H_{16}O_5 = C_{17}H_{10}O_3(C_2H_3O)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107—108° (PHOMINA).

Oxim $C_{17}H_{13}NO_3 = C(N.OH)\langle{}^{C_6H_4.OH}_{C_{10}H_6.OH}$. Bräunliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 187—188° (PHOMINA).

Phenylennaphtylenketonoxyd, **α-Phenonaphtoxanthon** $C_{17}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{O}\rangle C_{10}H_6$. a. α-Derivat. *B.* Bei längerem Kochen von α-Naphtolsalicylat (GRAEBE, FEER, *B.* 19, 2612). Durch Destillation eines Gemenges aus Salicylsäure und α-Naphtol oder α-Naphtolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 25, 1643). — Schmelzpunkt: 155°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem Toluol. Beim Schmelzen mit Kali entsteht o-α-Dioxyphenylnaphtylketon.

b. β-Derivat. *B.* Bei längerem Kochen von β-Naphtolsalicylat (GRAEBE, FEER). Bei der Destillation eines Gemenges aus Salicylsäure und β-Naphtol oder β-Naphtolcarbonsäure (Schmelzp.: 137°) mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 25, 1643). — Nadeln. Schmelzp.: 140°. Beim Erhitzen mit glühendem Zinkstaub entsteht Phenylennaphtylenmethanoxyd $CH_2\langle{}^{C_6H_4}_{C_{10}H_6}\rangle O$. Beim Schmelzen mit Kali entsteht o-β-Dioxyphenylnaphtylketon.

Ketone $C_{17}H_{10}O_3 = C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_{10}H_5.OH$. a. α-Oxy-α-Phenonaphtoxanthon. *B.* Bei der Destillation eines Gemenges aus Salicylsäure und 1,5-Dioxynaphtalin mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 25, 1646). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 270°.

Acetylderivat $C_{19}H_{12}O_4 = C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_{10}H_5O.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 216° (KOSTANECKI).

b. β-Oxy-β-Phenonaphtoxanthon. *B.* Durch Destillation eines Gemenges aus Salicylsäure und 2,7-Dioxynaphtalin mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 25, 1646). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 290°.

Acetylderivat $C_{19}H_{12}O_4 = C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_{10}H_5.O.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 203° (KOSTANECKI).

3,4,5-Trioxyphenyl-4-Oxy-α-Naphtylketon $C_{17}H_{12}O_5 + H_2O = (OH)_3.C_6H_2.CO.C_{10}H_6.OH$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus Gallussäure, α-Naphtol und $ZnCl_2$ auf 145° (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* 269, 313). — Grüngelbe Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 246° unter Bräunung. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, kaum löslich in Aether, ziemlich schwer in Alkohol. Wird von Vitriolöl in Gallussäure und α-Naphtol zerlegt. In Gegenwart von Eisessig erzeugt Brom eine bei 293° (kor.) schmelzende Verbindung $C_{34}H_{16}Br_6O_5$. — $Na.C_{17}H_{11}O_5$. Braune Nadeln. — K.Ā. Braunes Pulver.

Tetracetylderivat $C_{25}H_{20}O_9 = C_{17}H_8O(C_2H_3O_2)_4$. Schmelzp.: 129° (GRAEBE, EICHENGRÜN). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

2. Ketone $C_{18}H_{14}O$.

1. ***1-Naphtyläthanon(1)-Phenyl, Benzylnaphtylketon*** $C_6H_5.CH_2.CO.C_{10}H_7$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von α-Toluylsäurechlorid und Naphtalin mit Chloraluminium (GRAEBE, BUNGENER, *B.* 12, 1078). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von HJ zu Benzylnaphtylmethan $C_{18}H_{16}$ reducirt.

2. ***Anhydrobishydrindon*** $C_6H_4\langle{}^{C=C.CH_2}_{CH_2.CH_2\;\;CO}\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht, neben Truxen, beim Kochen von 5-Indanon C_9H_8O mit Schwefelsäure (1 Vol. Vitriolöl, 2 Vol. Wasser) (KIPPING, *Soc.* 65, 496). Man zieht des gebildete Keton von Zeit zu Zeit durch sehr verdünnten Alkohol aus. — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142—143°. Leicht löslich in heifsem Alkohol. Unlöslich in Alkalien. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht Truxen. Bildet mit (2 At.) Brom ein Additionsprodukt, das, in der Wärme, HBr verliert.

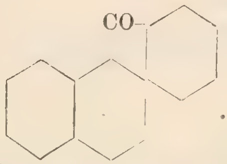
Bromanhydrobishydrindon $C_{18}H_{13}BrO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C & & CBr.CH_2 \\ CH_2.CH & & CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (?). *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Anhydrobishydrindon in $CHCl_3$ mit (2 At.) Brom (Kipping, *Soc.* 65, 497). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich gegen 180°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w.

3. Diphenylheptatriënon, Cinnamylenbenzylidenaceton $C_{19}H_{16}O = C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Stehen von 10 Thln. Cinnamylenaceton mit 10 Thln. Benzaldehyd, 30 Thln. Alkohol und 5 Thln. Natronlauge (von 10%) (Scholtz, *B.* 29, 614). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Oxim $C_{19}H_{17}NO = C_{10}H_9.C(N.OH).C_8H_7$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 127—128° (Scholtz). Sehr leicht löslich in Alkohol.

L. Ketone $C_nH_{2n-24}O$.

1. Chrysoketon $C_{17}H_{10}O$ =



. *B.* Bei der Oxydation von Chrysoglykolsäure $C_{16}H_{10}.C(OH).CO_2H$ mit Chromsäuregemisch oder besser beim Glühen von 1 Thl. Chrysochinon mit 7.5 Thln. PbO, im Luftstrome, unter einem Druck von 50 mm (Bamberger, Kranzfeld, *B.* 18, 1933; Bamberger, Burgdorf, *B.* 23, 2439). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von 2-Aminophenyl-α-Naphtylketon $NH_2.C_6H_4.CO.C_{10}H_7$ mit HNO_2 (Graebe, *B.* 29, 827). — Goldgelbe, seideglänzende Nadeln oder orangerothe Prismen. Schmelzp.: 132,5°. Beim Erhitzen mit Kali auf 230° entsteht Chrysensäure $C_{17}H_{12}O_2$. Liefert, mit Zink und Salzsäure, Chrysofluorenalkohol $C_{17}H_{12}O$. Mit HJ entsteht Chrysofluoren $C_{17}H_{12}$.

2. Ketone $C_{19}H_{14}O$.

1. ***Benzoylbiphenyl*** $C_{12}H_9.CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Dibenzoylbiphenyl, beim Behandeln eines Gemenges von Biphenyl und Benzoylchlorid mit Chloraluminium (Wolf, *B.* 14, 2032). — Krystalle. Schmelzp.: 106°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und in heifsem Alkohol (Unterschied von Dibenzoylbiphenyl). — $C_{19}H_{14}O.AlCl_3$. Honiggelbe Nadeln (Perrier, *Bl.* [3] 9, 1051).

2. ***p-Phenophenylmethanonphenyl, p-Phenylbenzophenon*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_6H_5$. *B.* Beim Stehenlassen der essigsauren Lösungen von p-Benzylbiphenyl $C_{19}H_{16}$ und (der theoretischen Menge) CrO_3 (Goldschmiedt, *M.* 2, 437). — Atlasglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in kaltem Chloroform und Benzol. Wird von Natriumamalgam leicht zu p-Benzylbiphenyl reducirt. Liefert, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, p-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$.

Oxim $C_{19}H_{15}NO = C_6H_5.C(:N.OH).C_6H_4.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193—194° (Koller, *M.* 12, 502). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Behandeln mit Eisessig und HCl-Gas, in p-Phenylbenzoësäureanilid $C_6H_5.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$ über. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam (und Eisessig) entsteht eine Base $C_6H_5.C_6H_4.CH(C_6H_5).NH_2$.

Benzoylderivat $C_{26}H_{19}NO_2 = C_6H_5.C_6H_4.C(:N.O.C_7H_5O).C_6H_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193° (Koller, *M.* 12, 506). Sehr schwer löslich in Alkohol.

3. ***1-Naphtylpropenon(1)-Phenyl*** $C_{10}H_7.CO.CH:CH.C_6H_5$. **3-Benzalacetyl-1-Naphtol** $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH:CH.CO.C_{10}H_6.OH$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Schütteln einer heifsen Lösung von 1 g 3-Acetyl-1-Naphtol in überschüssiger verdünnter Natronlauge mit 0,57 g Benzaldehyd (Erdmann, Henke, *A.* 275, 292). — Gelbes, amorphes Pulver. Spaltet leicht Benzaldehyd ab. — $Na.C_{19}H_{13}O_2 + 5H_2O$. Dunkelrothe Prismen. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch NaCl ausgefällt.

Styryl-α-Oxynaphtylketon-Aethyläther $C_{21}H_{18}O_2 = C_2H_5O.C_{10}H_6.CO.C_8H_7$. Aus Zimmtsäurechlorid, Aethyl-α-Naphtyläther und $AlCl_3$ (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* 25, 3537). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85—86°.

3. Ketone $C_{20}H_{16}O$.

1. ***1^x-Phenophenyläthanon(1)-Phenyl, Diphenylbenzylketon*** $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Biphenyl, Phenylessigsäurechlorid und $AlCl_3$ (PÄPCKE, *B.* 21, 1339). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. Siedet oberhalb 360°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Aether. Liefert mit C_2H_5ONa und Benzylchlorid das Benzylderivat $C_{12}H_9.CO.CH(C_7H_7).C_6H_5$.

2. ***Triphenyläthanon*** $(C_6H_5)_2.CH.CO.C_6H_5$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von 800 g Benzol mit 80 g Trichloracetylchlorid und 240 g $AlCl_3$ (DELACRE, *Bl.* [3] 13, 859). Aus (1 Thl.) Dichloracetylchlorid, 10 Thln. Benzol und 2 Thln. $AlCl_3$ (COLLET, *Bl.* [3] 15, 22). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 135°; Siedep.: 270—280° bei 40 mm.

Triphenylbromäthanon $C_{20}H_{15}BrO = (C_6H_5)_2.CBr.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von (2 At.) Brom in eine Lösung von Triphenyläthanon in CS_2 (DELACRE). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 97°. Beim Behandeln der Lösung in Benzol mit Natrium (oder $AlCl_3$) wird Triphenyläthanon regenerirt.

Verbindungen $C_{20}H_{16}O_2$. a. Triphenyläthanolon $(C_6H_5)_2.C(OH).CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylbromäthanon mit Wasser (DELACRE). — Büschel. Schmelzp.: 84°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Acetat $C_{22}H_{18}O_3 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{15}O$. Glasglänzende Krystalle. Schmelzp.: 145 bis 146° (DELACRE).

Oxim $C_{20}H_{17}NO_2 = (C_6H_5)_2.C(OH).C(N.OH).C_6H_5$. Schmelzp.: 153,5° (D.).

b. p-Desylphenol $OH.C_6H_4.CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Ein frisch geschmolzenes Gemenge aus 100 g Benzoïn und 150 g Phenol wird allmählich in 1500 g Vitriolöl eingegossen (JAPP, WADSWORTH, *Soc.* 57, 965). Man lässt über Nacht stehen, gieſst dann allmählich in das vierfache Vol. Wasser, saugt die gefällte Sulfonsäure $C_{20}H_{16}SO_5$ gut ab und erhitzt sie 3—4 Stunden lang mit konc. HCl auf 200°. — Täfelchen (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 133°; Siedep.: 309—314° bei 45 mm. Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol C_6H_6, das aber schon an der Luft entweicht. Leicht löslich in Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und p-Benzylphenol und, beim Erhitzen mit konc. HJ und rothem Phosphor auf 130°, in Phenol und Bibenzyl. Verbindet sich weder mit NH_3O, noch mit Phenylhydrazin.

Methyläther $C_{21}H_{18}O_2 = C_{20}H_{15}O.OCH_3$. Flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90—92°; Siedep.: 292—298° bei 43 mm (JAPP, WADSWORTH).

Acetylderivat $C_{22}H_{18}O_3 = C_{20}H_{15}O_2.C_2H_3O$. Schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 106—107°; Siedep.: 325—330° bei 40 mm (J., W.).

Diacetylderivat $C_{24}H_{20}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C.C_6H_4.O.C_2H_3O \\ \vdots \\ C_6H_5.C.O.C_2H_3O \end{matrix}$. *B.* Aus p-Desylphenol und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 200° (J., W.). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 186—187°. Beim Kochen mit Kalilauge wird Desylphenol regenerirt.

Sulfonsäure $C_{20}H_{16}SO_5$. *B.* Siehe p-Desylphenol (JAPP, WADSWORTH, *Soc.* 57, 967). — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Krystallpulver; schwer löslich in kochendem Wasser.

3. ***Benzylacenaphtylketon*** $C_{12}H_9.CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Acenaphten, Phenylessigsäurechlorid und $AlCl_3$ (PÄPCKE, *B.* 21, 1342). — Lange Blätter (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 114°. Leicht löslich in heiſsem Alkohol. Liefert mit Benzylchlorid und C_2H_5ONa ein Benzylderivat.

4. Ketone $C_{21}H_{18}O$.

1. ***Diphenylnonatetrenon(5), Dicinnamenylvinylketon*** $CO(CH:CH.CH:CH.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Zimmtaldehyd, Aceton und Natronlauge oder besser durch Versetzen einer Lösung von 7 Thln. Methylcinnamenylvinylketon $C_{12}H_{12}O$ und 5,2 Thln. Zimmtaldehyd in 150 Thln. absoluten Alkohols mit 200 Thln. Wasser und dann mit 20 Thln. Natronlauge (von 10 %) (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2325). $2C_6H_5.CH:CH.CHO + CO(CH_3)_2 = C_{12}H_{12}O + C_6H_5.CH:CH.CHO + H_2O = C_{21}H_{18}O + 2H_2O$. — Goldgelbe Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Nitrodicinnamenylvinylketon $C_{21}H_{17}NO_3 = C_6H_5.C_4H_4.CO.C_4H_4.C_6H_4(NO_2)$.

a. o-Nitroderivat. *B.* Beim Versetzen einer Lösung gleicher Theile o-Nitrozimmtaldehyd und Methylcinnamenylvinylketon $C_{12}H_{12}O$ in der 20fachen Menge absoluten Alkohols mit Natronlauge (von 2%) bis zur alkalischen Reaktion (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2329). — Goldgelbe Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 136,5°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Aceton und Benzol.

b. p-Nitroderivat. Aus p-Nitrozimmtaldehyd, Aceton und Natronlauge (s. Methyl-p-Nitrocinnamenylvinylketon S. 172) (EINHORN, GEHRENBECK, *A.* 253, 355). Entsteht auch aus Methyl-p Nitrocinnamenylvinylketon und Natronlauge (E., G.). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 216—218°. Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, leicht löslich in Eisessig.

o-Dinitrocinnamenylvinylketon $C_{21}H_{16}N_2O_5 = CO(C_4H_4.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Aus o-Nitrozimmtaldehyd, Aceton und Natronlauge (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2328). — *D.* Siehe Methylcinnamenylvinylketon (S. 172). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 208,5°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in heifsem Eisessig, in Aceton und $CHCl_3$.

Bis-3,4-Phenyldiolnonatetrenon (5) $C_{21}H_{18}O_5 = CO[CH:CH.CH:CH.C_6H_3(OH)_2]_2$. **Dipiperonylenaceton** $C_{23}H_{18}O_5 = CO[CH:CH.CH:CH.C_6H_3.O_2.CH_2]_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (4 Thln.) Piperonylakroleïn und (5 Thln.) Piperonylaceton in (200 Thln.) Alkohol erst mit Wasser bis zur Trübung, und dann mit (4 Thln.) Natronlauge (von 10%) (SCHOLTZ, *B.* 28, 1193). Man lässt 24 Stunden stehen. — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 198—199°. Fast unlöslich in Alkohol u. s. w. Wird durch Vitriolöl intensiv violett gefärbt.

2. ***1,2,3-Triphenylpropanon, Benzyldesoxybenzoïn*** $C_6H_5.CO.CH(CH_2.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Desoxybenzoïn mit (1 Mol.) Benzylchlorid und (1 Mol.) festem Natron (V. MEYER, OELKERS, *B.* 21, 1300; JANSSEN, *A.* 250, 132). — Feine, kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Aeufserst schwer löslich in kaltem Alkohol.

Oxim $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5.C(N.OH).C_{14}H_{13}$. Silberglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp: 208° (M., OE.). Ziemlich schwer löslich in verdünntem Alkohol.

Chlorbenzyldesoxybenzoïn $C_{21}H_{17}ClO = C_6H_5.CH(CO.C_6H_5).CHCl.C_6H_5$. a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Sättigen eines flüssigen Gemenges aus Desoxybenzoïn und Benzaldehyd mit HCl-Gas, in der Kälte (KLAGES, KNOEVENAGEL, *B.* 26, 447). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180—182°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Aether, Ligroïn und Benzol. Zerfällt bei 190—200° in Benzoylchlorid und Stilben. Konz. heifse Kalilauge spaltet in Benzylidendesoxybenzoïn und HCl. Mit Alkalien, gelöst in schwachem Alkohol, entsteht Benzamaron.

b. β-Derivat. *B.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des α-Derivats (KLAGES, KNOEVENAGEL). Schmelzp.: 145—167°. Zerfällt, in der Hitze, leicht in Stilben und Benzoylchlorid.

c. Benzyl-p-Chlordesoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_4Cl).CO.C_6H_5$. *B.* Man trägt in eine Lösung von 0,4 g Natrium in 5 g Alkohol 2 g p-Chlordesoxybenzoïn ein, fügt 2,7 g Benzylchlorid hinzu und erwärmt 12 Stunden lang (PETRENKO, *B.* 25, 2241). — Nadeln. Schmelzp.: 138°.

Dibrombenzyldesoxybenzoïn $C_{21}H_{16}Br_2O = C_6H_5.CBr(CO.C_6H_5).CHBr.C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Stehen einer mit (1 Mol.) Brom und etwas Jod versetzten Lösung von (1 Mol.) Benzylidendesoxybenzoïn in CS_2 (KLAGES, KNOEVENAGEL, *B.* 26, 450). — Perlmutterglänzende Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter stürmischer Zersetzung, bei 135°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn.

Nitrobenzyldesoxybenzoïn $C_{21}H_{17}NO_3 = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_4(NO_2)$.

a. o-Nitroderivat. *B.* Aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und o-Nitrobenzylchlorid (BUDDEBERG, *B.* 23, 2071). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—102°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von Eisen (+ Essigsäure) zu Diphenylchinolin $C_{21}H_{15}N$ reducirt.

b. p-Nitroderivat. *B.* Analog dem o-Nitroderivat (BUDDEBERG). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—112°.

p-Aminobenzyldesoxybenzoïn $C_{21}H_{19}NO = C_7H_5O.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Aus p-Nitrobenzyldesoxybenzoïn mit alkoholischem $SnCl_2$ und HCl (BUDDEBERG, *B.* 23, 2077). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $C_{21}H_{19}NO.HCl$. Nädelchen.

Benzyl-p-Oxydesoxybenzoïnmethyläther $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5.CO.CH(CH_2.C_6H_5).C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Erwärmen von p-Oxydesoxybenzoïnmethyläther mit Natriumäthylat und Benzylchlorid (Ney, *B.* 21, 2451). — Schmelzp.: 99—100°.

5. Ketone $C_{28}H_{22}O$.

1. ***2,3-Diphenyl-1³,1⁴-Dimethophenylpropanon, Benzylobenzyl-o-Xylylketon*** $C_6H_5.CH(CH_2.C_6H_5).CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzyl-o-Xylylketon mit Benzylchlorid und Natriumäthylat (Wege, *B.* 24, 3541). — Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 75°.

2. ***Benzylobenzyl-m-Xylylketon*** $C_6H_5.CH(CH_2.C_6H_5).CO.C_6H_3(CH_3)_2$. Dickes Oel. Siedep.: 365—375° (Wege, *B.* 24, 3541).

3. ***Benzylobenzyl-p-Xylylketon*** $C_6H_5.CH(CH_2.C_6H_5).CO.C_6H_3(CH_3)_2$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 60,5°; Siedep.: 370—380° (Wege, *B.* 24, 3542).

4. ***1,2-Bismethophenyl-3-Phenylpropanon, Benzyldesoxytoluoïn*** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_2.C_6H_5).CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Desoxytoluoïn, Natriumäthylat und Benzylchlorid (Stierlin, *B.* 22, 383). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

M. Ketone $C_nH_{2n-26}O$.

1. Benzylidenacenaphtenon $C_{19}H_{12}O = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CO\\ \dot{C}:CH.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Acenaphtenon und Benzaldehyd mit etwas Natronlauge (Graebe, Jequier, *A.* 290, 204). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Oxim $C_{19}H_{13}NO = C_{19}H_{12}:N.OH$. Schmelzp.: 48° (Gr., J.).

2. Phenyldihydroanthrenon $C_{20}H_{14}O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\ CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$.

Phenyloxanthranol $C_{20}H_{14}O_2 = CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C(OH).C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Phenylanthranol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5)\\ C(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$ (Baeyer, *A.* 202, 58). Man fällt die Lösung mit Wasser, löst den Niederschlag in heifsem Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser. Das gefällte Phenyloxanthranol wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Spitze, rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv purpurrother Farbe. Wird, beim Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäure, zu Phenylanthranol reducirt.

Acetat $C_{22}H_{16}O_3 = C_{20}H_{13}(C_2H_3O)O_2$. Krystalle. Schmelzp.: 194—196° (Baeyer).

Benzolderivat $C_{26}H_{18}O$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von Phenyloxanthranol in Vitriolöl mit Benzol und Fällen mit Wasser (Baeyer). — Krystalle (aus Benzol und Alkohol).

Tetramethyldiaminophenyloxanthranol s. Säuren $C_{20}H_{16}O_3$ Bd. II, S. 1723.

Oxyphenyloxanthranol $C_{20}H_{14}O_3 = CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}OH\\ C_6H_4.OH\end{matrix}\right.$. *B.* Bei der Oxydation von Oxyphenylanthranol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\ C.C_6H_4(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ mit $KMnO_4$ in alkalischer Lösung (Pechmann, *B.* 13, 1617). — Gelbliche Krystalle. Erweicht bei 175° und schmilzt unter Bräunung bei 194°. Die Lösung in Alkalien ist gelb, jene in Vitriolöl intensiv rothviolett. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Anthrachinon.

Acetat $C_{22}H_{16}O_4 = CO(C_6H_4)_2.C(OH).C_6H_4.C_2H_3O_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 207° (Pechmann).

Phenolphtalideïn, Dioxyphenyloxanthranol $C_{20}H_{14}O_4 = CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_3(OH)\end{matrix}\right\rangle C(OH).C_6H_4(OH)$. *B.* Phenolphtalidin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_4.OH)\\ C(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_3(OH)$ wird durch Oxydation, in saurer oder alkalischer Lösung, in Phenolphtalideïn übergeführt. $C_{20}H_{14}O_3 + O = C_{20}H_{14}O_4$ (Baeyer, *A.* 202, 100). — *D.* Das aus 20 Thln. Phenolphtalin bereitete Phenolphtalidin

löst man in verdünnter Natronlauge, setzt K_2MnO_4 hinzu (gebildet durch Zusatz von Alkohol zu einer alkalischen Lösung von 24 Thln. $KMnO_4$), zerstört nach $^1/_2$stündigem Stehen das überschüssige Kaliummanganat durch Alkohol und fällt die filtrirte Lösung mit verdünnter H_2SO_4. Der Niederschlag wird erst aus Essigsäure und dann aus (fünf Thln.) Alkohol umkrystallisirt (unter Zusatz von Thierkohle). — Farblose Blättchen (aus Alkohol); kleine, monokline (GROTH, *A.* 202, 102) Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 212°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Eisessig und Aether, fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Löst sich in Alkalien mit schwach gelblicher, in Vitriolöl mit intensiv violetter Farbe. Die Lösung in Vitriolöl zeigt drei charakteristische Absorptionsstreifen (empfindliche Reaktion auf Phenolphtalideïn). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen Oxyanthrachinon und Phtalsäure. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Wird durch Zinkstaub und Natronlauge sehr leicht zu Phenolphtalidin reducirt. Beim Schmelzen mit Kali wird Dioxybenzophenon gebildet. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$.

Verbindung mit Phenol. *D.* Man bringt Phenol in die Lösung von Phenolphtalideïn in Vitriolöl und fällt mit Wasser (BAEYER). — Ziegelrothes, amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol mit rothgelber Farbe; unlöslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$. Löst sich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe. Erhitzt man 1 Thl. der Verbindung mit 10 Thln. wässerigem Ammoniak und 10 Thln. Alkohol 6 Stunden lang auf 150 bis 160° und verdampft die Lösung, so krystallisiren hellgelbe Nadeln der

Verbindung $C_{20}H_{15}NO_3$. Dieselbe schmilzt bei 200°; ist in Alkohol und Aceton leicht löslich, sehr schwer in $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Löst sich in Alkalien farblos, in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Phenolphtalideïnchlorid $C_{20}H_{12}Cl_2O_2 = CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3Cl\end{matrix}\right\rangle C(OH).C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Phenolphtalideïn mit (5 Thln.) PCl_5 auf 120—125° (BAEYER). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und in warmem Alkohol. Wird durch Kochen mit Kali nicht verändert. Essigsäureanhydrid wirkt bei 180—200° nicht ein. Löst sich unzersetzt in warmem Vitriolöl.

Phenolphtalideïndiacetat $C_{24}H_{18}O_6 = C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$. *D.* Durch einstündiges Kochen von (1 Thl.) Phenolphtalideïn mit (2 Thln.) Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 109°. Sehr leicht löslich in Aceton, Aether, $CHCl_3$, Benzol; ziemlich leicht in Alkohol, CS_2 und Eisessig.

Tetrabromphenolphtalideïn $C_{30}H_{10}Br_4O_4$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung von (1 Thl.) Phenolphtalideïn in (5 Thln.) kochendem Alkohol mit (2 Thln.) Brom; durch Stehenlassen einer Lösung von (2 Thln.) Tetrabromphenolphtalidin in verdünnter Natronlauge mit einer Lösung von K_2MnO_4 (dargestellt aus 3,5 Thln. $KMnO_4$) (BAEYER, *A.* 202, 106). — Kleine Krystalle. Schmilzt oberhalb 280°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol. Wird durch Reduktionsmittel (auch durch alkoholisches Kali) leicht zu Tetrabromphenolphtalidin reducirt. Beim Erhitzen mit Vitriolöl wird Dibromoxyanthrachinon gebildet. Wässeriges Ammoniak wirkt erst über 200° ein und scheidet dann Bromphenol ab. Auf Zusatz von Phenol zur Schwefelsäurelösung des Tetrabromphenolphtalideïns entsteht eine Phenolverbindung des Letzteren.

Diacetat $C_{24}H_{14}Br_4O_6 = C_{20}H_8Br_4(C_2H_3O)_2O_4$. Farblose Nadeln (aus Aceton). Schmelzpunkt: 182—183° (B.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in heifsem Eisessig, Aceton und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

3. Ketone $C_{21}H_{16}O$.

1. ***Fluorenylphenyläthanon, Phenoäthoylfluoren, Benzylfluorylketon*** $C_{13}H_9.CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Fluoren, Phenylessigsäurechlorid und $AlCl_3$ (PÄPCKE, *B.* 21, 1341). — Kleine Tafeln. Schmelzp.: 156°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Liefert mit $C_2H_5O.Na$ und Benzylchlorid ein Benzylderivat.

2. ***1,2,3-Triphenylpropenon, Benzylidendesoxybenzoïn*** $C_{21}H_{16}O = C_6H_5.CO.C(C_6H_5):CH.C_6H_5$. *B.* Man versetzt 5 g Desoxybenzoïn, gelöst in 25 g Benzaldehyd (1 Vol.) und Alkohol (1 Vol.), bei 0° mit der Lösung von 2 g KOH in 5 ccm Wasser (KNÖVENAGEL, WEISSGERBER, *B.* 26, 442). Man kocht mit wenig Alkohol aus, der das Benzylidendesoxybenzoïn auflöst. Beim Eintragen von Chlorbenzyldesoxybenzoïn in heifse Kalilauge (von 33%) (KNÖVENAGEL, KLAGES, *B.* 26, 449). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Sehr leicht löslich in kaltem CS_2, Eisessig und Benzol und in heifsem Alkohol. Kondensirt sich mit Benzylcyanid und, in Gegenwart von Natriumäthylat, mit Desoxybenzoïn.

Oxim $C_{21}H_{17}NO = C_6H_5.C(:N.OH).C(C_6H_5):CH.C_6H_5$. Seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 208—209° (KNÖVENAGEL, WEISSGERBER). Leicht löslich in Aether, heifsem Alkohol und Eisessig.

3. ***Methylphenyl(9)-Dihydroanthrenon(10)*** $CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$.

Methylphenyldihydroanthenolon $C_{21}H_{16}O_2 = CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C(OH).C_6H_5$.

a. Methylphenyloxanthranol. *B.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung von Methylphenylanthranol $CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5)\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (aus Diphenyl-p-Xylylmethan) mit $K_2Cr_2O_7$ (HEMILIAN, *B.* 16, 2366). Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Soda und krystallisirt ihn erst aus Eisessig und dann aus Alkohol um. — Stark perlmutterglänzende, rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, Aether und Eisessig; unlöslich in kochenden Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit purpurrother Farbe, die beim Erwärmen dunkelviolett wird. Wird, durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig, in Methylphenylanthranol zurück verwandelt. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel.

b. 6-Methylphenyloxanthranol (CO = 10). *B.* Beim Kochen von Methylphenylanthranol [aus 4-Methyltriphenylmethancarbonsäure(2)] (s. Bd. II, S. 1482) mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig (HEMILIAN, *B.* 19, 3065). — Grofse Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 213°.

4. ***Keton(?)*** $C_{21}H_{16}O$. *B.* Bei der Destillation von $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol (resp. Triphenylcrotolakton) im Vakuum (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 685). $C_{22}H_{16}O_2 = C_{21}H_{16}O + CO$. — Gelblichgrüne, monokline (TUTTON, *Soc.* 57, 745) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 92—93°. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Liefert, mit Alkohol und Natrium, einen Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{18}$.

N. Ketone $C_nH_{2n-28}O$.

1. Ketone $C_{21}H_{14}O$.

1. ***$\alpha\beta$-Dinaphtylketon*** $(C_{10}H_7)_2.CO$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphtoësäure mit Naphtalin und P_2O_5 auf 200—220° (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 544); beim Behandeln eines Gemenges von α-Naphtoylchlorid $C_{10}H_7.COCl$ und Naphtalin mit Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1241); beim Erhitzen von β-Naphtoylchlorid mit Quecksilbernaphtyl auf 170—180° (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1248). — Spiefsige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in 77 Thln. absoluten Alkohols bei 14°; leichter löslich in kochendem Aether, leicht in Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350°, in Naphtalin, α- und β-Naphtoësäure.

2. ***$\beta\beta$-Dinaphtylketon*** $(C_{10}H_7)_2CO$. *B.* Entsteht, in zwei isomeren Formen, beim Erhitzen von β-Naphtoësäure mit Naphtalin und P_2O_5 auf 200° (KOLLARITS, MERZ, *B.* 6, 545), oder durch Erhitzen von Naphtalin mit β-Naphtoylchlorid und Zink (GRUCAREVIC, MERZ, *B.* 6, 1242). Man trennt beide Formen durch Krystallisation aus Aether + $CHCl_3$; zuerst krystallisiren Nadeln (Schmelzp.: 125,5°).

a. Nadeln. Schmelzp.: 125,5°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in 267 Thln. absoluten Alkohols bei 19°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk, in Naphtalin und β-Naphtoësäure (G., M., *B.* 6, 1249).

b. Blätter. Wird in den angeführten Reaktionen nur in kleiner Menge gebildet. Entsteht in gröfserer Menge bei der Destillation von β-Calciumnaphtoat $(C_{10}H_7.CO_2)_2Ca$ (HAUSAMANN, *B.* 9, 1515). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 164—164,5° (HAUSAMANN). Löslich in 1250 Thln. absoluten Alkohols bei 19°. Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr wenig in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk, in Naphtalin und β-Naphtoësäure.

Ein bei 140° schmelzendes Dinaphtylketon entsteht bei der Destillation einer Mischung von β-Kaliumsulfonaphtalat $C_{10}H_7.SO_3K$ und Monokaliumoxalat (GIUSSEPPE, *B.* 6, 546).

Dinaphtylenketonoxyd $C_{21}H_{12}O_2 = CO\left\langle\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}\right\rangle O$. a. α-Dinaphtylenketonoxyd, α-Dinaphtoxanthon. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Aethylnaphtylcarbonat (BENDER, *B.* 13, 702; 19, 2266). $2C_2H_5O.CO_2.C_{10}H_7 = C_{21}H_{12}O_2 + CO_2 + 2C_2H_5.OH$. Bei der Destillation von α-Naphtolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 25, 1641). — Feine, schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 240°. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. Wird von wässeriger Kalilauge bei 280° nicht angegriffen. Wird durch Schmelzen mit KOH langsam in CO_2 und α-Naphtol zerlegt. Die hellgelbe Lösung in Vitriolöl fluorescirt grünlich.

b. *β*-Dinaphtylenketonoxyd. *B.* Man trägt 15 g CrO_3 (gelöst in 100 g Eisessig) allmählich in die siedende Lösung von 10 g Aethylidendi-*β*-Naphtylenoxyd $CH_3.CH\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O$ in 150 g Eisessig ein und kocht noch 10 Min. lang (CLAUS, RUPPEL, *J. pr.* [2] 41, 49). — Silberglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 149°. Sublimirt in Nadeln. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton und Benzol, sehr schwer in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird durch Reduktionsmittel in Methylendinaphtylenoxyd $C_{21}H_{14}O$ umgewandelt. Mit HJ entsteht bei 180° Dinaphtylmethan.

Dibromdinaphtylenketonoxyd $C_{21}H_{10}Br_2O_2$. *B.* Beim Kochen einer Eisessiglösung von *β*-Dinaphtylenketonoxyd mit Brom (CLAUS, RUPPEL, *J. pr.* [2] 41, 51). — Metallglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Aether und Aceton.

Dinitrodinaphtylenketonoxyd $C_{21}H_{10}(NO_2)_2O_2$. *B.* Beim Eintragen von *β*-Dinaphtylenketonoxyd in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (CLAUS, RUPPEL). — Blättchen (aus Nitrobenzol + Alkohol). Schmelzp.: 275°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Dinaphtylenketonoxyddisulfonsäure $C_{21}H_{12}SO_5$. *B.* Beim Erwärmen von *β*-Dinaphtylenketonoxyd mit Vitriolöl (CLAUS, RUPPEL). — Ba.A + H_2O. Leicht löslich in Wasser.

c. *γ*-Dinaphtylenketonoxyd, *γ*-Dinaphtoxanthon. *B.* Bei der Destillation von *γ*-Naphtolcarbonsäure (Schmelzp.: 216°) mit Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 25, 1642). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 241°. Leicht löslich in heifsem Eisessig. Die braungelbe Lösung in Vitriolöl fluorescirt nicht.

3. ***Diphenylindon.*** *B.* Entsteht, neben Triphenylakrylsäure, beim Erhitzen von Phenylessigsäuremethylester mit Diphenyldichlormethan $(C_6H_5)_2CCl_2$ auf 215° (V. MEYER, *B.* 28, 2787). — Dunkel orangerothe Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 150—151°. Löst sich in Vitriolöl mit smaragdgrüner Farbe.

Keton $C_{21}H_{14}OS = C_6H_5.C_6H_4.CO.C(CS).C_6H_5$. *B.* Aus dem Keton $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_5$, Natriumäthylat und $CSCl_2$ (PÄPCKE, *B.* 21, 1340). — Gelbe, krystallinische Flocken (aus $CHCl_3$). Schmilzt oberhalb 320°. Unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv grüner Farbe.

2. Ketone $C_{24}H_{20}O$.

1. ***2,3.4-Triphenyl-1-Cyclohexenon(6)*** $C_6H_5.CH\langle{}^{CH_2.CO}_{CH(C_6H_5).C(C_6H_5)}\rangle CH$. *B.* Bei ½stündigem Kochen von 1 Thl. Benzylidenacetessigester und 1 Thl. Desoxybenzoïn mit (etwas mehr als 2 Mol.) alkoholischer Kalilauge (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 70). Beim Kochen des isomeren Ketons (s. u.) mit Alkohol und einigen Tropfen Kalilauge (KN., V.). Bei mehrstündigem Kochen von 5 g Desoxybenzoïnbenzylidenacetylaceton mit 2 g KOH, gelöst in 50 ccm Wasser, und 20 ccm Alkohol (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 91). — Glänzende Schuppen (aus Eisessig). Schmelzp: 186°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Beim Destilliren mit $ZnCl_2$ entsteht 1,2,3-Triphenylbenzol. Wird beim Kochen mit $KMnO_4$ nicht zersetzt.

Oxim $C_{24}H_{20}:N.OH$. Schmelzp.: 209° (KN., V.).

Dibromderivat $C_{24}H_{18}Br_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylcyclohexenon, gelöst in Eisessig, mit (2 Mol.) Brom (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 73). — Schmelzp.: 175°.

2. ***Iso-2,3,4-Triphenyl-1-Cyclohexenon(6).*** *B.* Bei 20 Minuten langem Kochen von (1 Mol.) Benzylidenacetessigester und (1 Mol.) Desoxybenzoïn mit (etwas mehr als 2 Mol.) alkoholischer Kalilauge (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 69). Bei mehrstündigem Kochen von 3,4,5-Triphenyl-6-Carboxäthyl-$\triangle_2$-Keto-R-Hexen mit nicht ganz 2 Mol. alkoholischer Kalilauge (KN., V.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. Beim Destilliren mit $ZnCl_2$ entsteht 1,2,3-Triphenylbenzol. Wird beim Kochen mit $KMnO_4$ zersetzt.

Oxim $C_{24}H_{21}NO = C_{24}H_{20}:N.OH$. Schmelzp.: 120° (KN., V.) Unlöslich in verd. Kalilauge.

Dibromderivat $C_{24}H_{18}Br_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Isotriphenylcyclohexenon, gelöst in Eisessig, mit (2 Mol.) Brom (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 73). — Schmelzp.: 175°.

3. ***1,2,3-Triphenyl-3-Cyclohexenon(5)*** $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH(C_6H_5).C.C_6H_5 \\ CH_2 \quad CO \text{ — } CH \end{matrix}$.

Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol, Triphenylcyclohexenolon $C_{24}H_{20}O_2 = \begin{matrix} CH_2 . \\ CH \end{matrix}$.

$\begin{matrix} CO & CH \\ (C_6H_5).C(OH,C_6H_5).\ddot{C}.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen auf höchstens 110° von 15 g Benzoïn mit 5 g Aceton (oder Benzalaceton, Mesitylen), 30 g Alkohol, 2 g Wasser und 1 g KCN (SMITH, *B.* 26, 66; vgl. JAPP, RASCHEN, *Soc.* 57, 783). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 248° Unlöslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat des Triphenylphenols $C_{24}H_{18}O$.

Oxim $C_{24}H_{21}NO_2 = C_{24}H_{20}O{:}N.OH$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 233 bis 234° (SMITH). Sehr wenig löslich in Ligroïn.

3. Phoron des Methyl-p-Tolylketons $C_{27}H_{26}O$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Methyl-p-Tolylketon mit Vitriolöl (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 405). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 168°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

O. Keton $C_nH_{2n-30}O$.

Picylenketon $C_{21}H_{12}O = \begin{matrix} \beta\text{-}C_{10}H_6 \\ \beta\text{-}C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Beim Destilliren von Picenchinon oder Picenchinoncarbonsäure über Bleiglätte, im Vakuum (BAMBERGER, CHATTAWAY, *A.* 284, 66). Entsteht auch durch Destillation von Picensäure über $Ca(OH)_2$ (B., CH.) oder bei mehrstündigem Stehen von 1 Thl. Picensäure $C_{21}H_{14}O_2$ mit 200 Thln. Vitriolöl (B., CH., *A.* 284, 74). Das Destillationsprodukt des Picenchinons über PbO wird in siedendem Xylol gelöst. Man filtrirt, nach dem Erkalten, das auskrystallisirte Picen ab, verdunstet das Filtrat zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit $CHCl_3$. Aus der $CHCl_3$-Lösung scheidet sich Picenhydrür aus, gelöst bleibt Picylenketon. — Goldgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 185,5°. Leicht löslich in heifsem Benzol. Sublimirt nicht unzersetzt. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Picensäure. Phenylhydrazin wirkt blos reducirend.

P. Ketone $C_nH_{2n-32}O$.

1. Keton $C_{24}H_{16}O$.

Verbindung $C_{24}H_{13}Br_3O$ s. Biacenaphtylidenon.

2. Bisphenophenylmethanon, Diphenylphenylketon, Diphenylbenzophenon $C_{25}H_{18}O = (C_6H_5.C_6H_4)_2.CO$. *B.* Beim Kochen von Bisphenophenylmethan $(C_6H_5.C_6H_4)_2.CH_2$ mit Chromsäuregemisch (WEILER, *B.* 7, 1189). Beim allmählichen Uebergiefsen von 150 g $AlCl_3$ + 250 g CS_2 mit einem Gemisch aus 150 g Biphenyl, 100 g $COCl_2$ und 200 g CS_2 (ADAM, *A. ch.* [6] 15, 258). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 226° (W.); 229° (A.). Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton und $CHCl_3$, sehr schwer in Alkohol und Ligroïn. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzol und p-Phenylbenzoësäure.

3. Ketone $C_{26}H_{20}O$.

1. ***α-Benzpinakolin*** $(C_6H_5)_3.C.CO.C_6H_5 = \begin{matrix} (C_6H_5)_2.C \\ (C_6H_5)_2.C \end{matrix}\!\!>\!O$ (?) *B.* Entsteht, neben β-Benzpinakolin, beim Behandeln von Benzpinakon $(C_6H_5)_2.C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$ mit Zink und Salzsäure (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 11, 68); neben Benzpinakon, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzophenon mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 11, 1396). Entsteht beim Eintragen von Acetylchlorid (4,2 g) in eine, mit Zinkstaub versetzte, ätherische Lösung von (10 g) Benzophenon (PAAL, *B.* 17, 911). Bei der Oxydation von Tetraphenyläthylen $(C_6H_5)_4C_2$ mit Chromsäuregemisch (BEHR, *B.* 5, 277). — *D.* Aus Benzophenon. Man erhitzt das rohe Pinakolin auf 190—200° entfernt, durch Ligroïn, die Spaltungsprodukte des Pinakons (Benzophenon und Benzhydrol) und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Um α- und β-Benzpinakolin zu trennen, löst man das Gemisch in kochendem Eisessig; beim Erkalten krysallisirt das α-Derivat aus (DELACRE, *Privatmitth.*). — Nadeln. Schmelzp.: 204—205°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, weniger leicht in Aether. Bleibt beim Erhitzen auf 350° unverändert. Wird in CrO_3 und Essigsäure zu Benzophenon oxydirt. Geht, beim Behandeln mit Acetylchlorid sehr, leicht in β-Benzpinakolin über, ebenso beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150°. Wird durch Kalilauge nicht verändert. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Mit Fuselöl und Natrium

entsteht ein Körper $C_{52}H_{42}O$ (s. u.). Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350—380° entstehen Benzoësäure und $C_{13}H_{10}$ (s. Bd. II, S. 247).

Verbindung $C_{52}H_{42}O = \begin{matrix}(C_6H_5)_2CH.C(C_6H_5)_2 \\ (C_6H_5)_2CH.C(C_6H_5)_2\end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Beim Eintragen von 5 g Natrium in eine siedende Lösung von 12 g *α*-Benzpinakolin in 100 g Fuselöl (DELACRE, *Privatmitth.*). — Krystallisirt aus Benzol, mit 2 Mol. C_6H_6, in monoklinen (FRANCK) Tafeln, die rasch verwittern. Schmelzp.: 208°. Bei längerem Kochen mit salpetersäurehaltigem Eisessig entsteht *β*-Benzpinakolin. Durch Kochen mit Acetylchlorid folgt Spaltung in *β*-Benzpinakolin und Tetraphenyläthan.

2. ***β*-Benzpinakolin** $\begin{matrix}(C_6H_5)_2.C \\ (C_6H_5)_2.C\end{matrix}\!\!>\!O = (C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5$ (?). *B.* Beim Behandeln von Benzpinakon mit Benzoylchlorid (LINNEMANN, *A.* 133, 28) oder mit Acetylchlorid (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1475). Beim Erhitzen von Benzpinakon mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf 200° (THÖRNER, ZINCKE). Entsteht, neben *α*-Benzpinakolin, beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Benzophenon mit Zink und Salzsäure (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 65). Beim Eintragen von (18 Thln.) Acetylchlorid in eine, mit Zinkstaub versetzte, ätherische Lösung von (10 Thln.) Benzophenon (PAAL, *B.* 17, 911). *α*-Benzpinakolin geht, beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid, leicht in *β*-Benzpinakolin über (THÖRNER, ZINCKE). Ebenso durch mineralsäurehaltige Essigsäure. Beim Behandeln von Tetraphenyläthylen mit $KMnO_4$ (+ Essigsäure) (DELACRE, *Privatmitth.*). — *D.* Man setzt zur Lösung von 1 Thl. Benzpinakon in 14 Thln. kochendem Eisessig tropfenweise $^1/_4$ Volumen rauchender Salzsäure hinzu, fällt dann mit dem gleichen oder $1^1/_2$ fachen Volumen Wasser und filtrirt nach einstündigem Stehen (ZAGUMENNY, *Ж.* 12, 429). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 178—179° (TH., Z.), 181° (ZAGUMENNY). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, weniger leicht in Aether, fast gar nicht in Ligroïn. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Triphenylcarbinol und Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300° werden Benzoësäure und Triphenylmethan gebildet. $C_{26}H_{20}O + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{19}H_{16}$. Die Zersetzung erfolgt quantitativ beim Kochen mit alkoholissher Kalilauge (ZAGUMENNY). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{22}$. Wird von Zinkäthyl zu *β*-Benzpinakolinalkohol $C_{26}H_{22}O$ reducirt. Verbindet sich n i c h t mit Phenylhydrazin.

Benzpinakonäther $C_{26}H_{20}O = \begin{matrix}(C_6H_5)_2.C \\ (C_6H_5)_2.C\end{matrix}\!\!>\!O$ siehe Benzhydrol Bd. II, S. 1078.

Benzoyldioxytriphenylmethan $C_{26}H_{20}O_3 = C_6H_5.CO.C(C_6H_4.OH)_2.C_6H_5$. Aus 27 g Chlorobenzil $C_6H_5.CO.CCl_2.C_6H_5$, (2 Mol.) Phenol und (4 g) $ZnCl_2$ (KEMPINSKI, *Bl.* [3] 7, 609). — Rothes Pulver. Unlöslich in Ligroïn, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. Ketone $C_{27}H_{22}O$.

1. ***1-Phenophenyl-2,3-Diphenylpropanon(1), Benzyldiphenylbenzylketon*** $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH(CH_2.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Aus Biphenylbenzylketon $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_2.C_6H_5$, $C_2H_5.ONa$ und Benzylchlorid (PÄPCKE, *B.* 21, 1339). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Oxim $C_{27}H_{23}NO = C_{12}H_9.C(N.OH).C_{14}H_{13}$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 175° (PÄPCKE). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

2. ***Dibenzylacenaphtylketon*** $C_{12}H_9.CO.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Benzylacenaphtylketon $C_{12}H_9.CO.CH_2.C_6H_5$, Benzylchlorid und $C_2H_5.ONa$ (PÄPCKE, *B.* 21, 1343). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°.

4. Ketone $C_{28}H_{28}O$.

1. ***α*-Phenyltolylpinakolin** $\begin{matrix}CH_3.C_6H_4 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C.C\!<\!\begin{matrix}C_6H_4.CH_3 \\ C_6H_5\end{matrix}$ (mit O-Brücke zwischen den beiden C) (?). *B.* Entsteht, neben dem isomeren *β*-Pinakolin, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Phenyltolylketon mit Zink und Salzsäure (THÖRNER, *A.* 189, 104). Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phenyltolylketon und Phenyltolylcarbinol mit $ZnCl_2$ oder HCl (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 71). $C_{14}H_{12}O + C_{14}H_{14}O = C_{28}H_{24}O + H_2O$. Beim Stehenlassen einer alkoholischen, mit etwas HCl versetzten, Lösung von Phenyltolylpinakon (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1477). — *D.* In ein Gemisch von Zink und koncentrirter Salzsäure giefst man die Lösung von je 10 g p-Phenyltolylketon in 500 ccm Alkohol (von 75%), erhitzt rasch zum Kochen, hält $2^1/_2$—3 Stunden im Kochen und filtrirt das *α*-Pinakolin ab. Es wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das ursprüngliche Filtrat giebt, bei weiterem

Kochen mit Zn und HCl, noch etwas β-Pinakolin (THÖRNER). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Toluol, kochendem Eisessig, ziemlich schwer in kochendem Alkohol und Aether. Geht, beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 100°, mit koncentrirter HCl auf 150°, und mit Eisessig auf 170°, in das β-Pinakolin über. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, nur p-Phenyltolylketon. Mit HJ und Phosphor entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{26}$. Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk, einen bei 186—187° schmelzenden Körper.

2. *β-Phenyltolylpinakolin* $(CH_3.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Siehe α-Phenyltolylpinakolin; dieser Körper geht sehr leicht (durch Acetylchlorid, HCl . . .) in die β-Modifikation über. Phenyltolylpinakon $C_{28}H_{26}O_2$ wird von Acetylchlorid und Benzoylchlorid sehr leicht in β-Pinakolin übergeführt (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1477). — *D.* Je 10 g p-Phenyltolylketon werden mit einer zur völligen Lösung nicht genügenden Menge kochenden Alkohols (von 90 %) versetzt, Zink und koncentrirte Salzsäure hinzugegeben und 4—5 Tage lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das ausgeschiedene p-Pinakolin wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (THÖRNER, *A.* 189, 110). — Kleine, quadratische Tafeln. Schmelzp.: 136—137°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Toluol, heifsem Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Benzoësäure und Phenylditolylessigsäure $C_{22}H_{20}O_2$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor auf 220° entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{26}$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 300°, in Benzoësäure und Phenylditolylmethan $C_{21}H_{20}$.

α-Phenyltolylpinakolin geht leicht in β-Pinakolin über, eine Ueberführung von β-Pinakolin in α-Pinakolin ist aber bis jetzt nicht gelungen.

5. Bisdimethophenyldiphenyläthanon, p-Phenylxylylpinakolin $C_{30}H_{28}O = C_6H_5.CO.C(C_6H_5)[C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Behandeln von Phenyl-p-Xylylketon mit Zink und Salzsäure (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 477). — Kleine Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 146°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 320°, Phenyl-p-Dixylylmethan $C_{23}H_{24}$.

Q. Ketone $C_nH_{2n-34}O$ bis $C_nH_{2n-44}O$.

1. Dinaphtylenbutenon, Biacenaphtylidenon $C_{24}H_{14}O = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}C{=}C\\ CH_2\,CO\end{matrix}\right\rangle C_{10}H_6$.

B. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Acenaphtenon mit etwas Natronlauge (GRAEBE, JEQUIER, *A.* 290, 202). — Gelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzpunkt: 162° (kor.). Fast unlöslich in Alkohol. Mit überschüssigem Brom entsteht der Körper $C_{24}H_{13}Br_3O$.

Brombiacenaphtylidenondibromid $C_{24}H_{13}Br_3O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Biacenaphtylidenon in $CHCl_3$ mit überschüssigem Brom (GRAEBE, JEQUIER, *A.* 290, 203). — Schmilzt gegen 280° unter Zersetzung.

2. Benzoylphenylendiphenylmethan $C_{26}H_{18}O = C_6H_5.CO.C_6H_3:C(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Kaliumtriphenylmethan (in Gegenwart von Benzol) mit Benzoylchlorid (HANRIOT, SAINT-PIERRE, *Bl.* [3] 1, 779). — Kleine Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 172°. Wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn.

3. Ketone $C_{28}H_{22}O$.

1. *Dibenzylfluorylketon* $C_{13}H_9.CO.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. Aus Benzylfluorylketon $C_{13}H_9.CO.CH_2.C_6H_5$, Benzylchlorid und $C_2H_5O.Na$ (PÄPCKE, *B.* 21, 1342). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Aeufserst schwer löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

2. *Bisphenomethyldihydroanthrenon, Dibenzylanthron* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ C(CH_2.C_6H_5)_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Durch einstündiges Erhitzen von (1 Thl.) Anthranol $C_{14}H_{10}O$ (s. Bd. II, S. 902) mit (1 Thl.) Kali, (5 Thln.) Wasser und (12 Thln.) Benzylchlorid (HALLGARTEN, *B.* 21, 2509). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Ligroïn. Schwer löslich in Benzol.

4. Phenylnaphtylpinakolin $C_{34}H_{24}O = (\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2.C(C_6H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von Phenyl-α-Naphtylketon mit Zink und alkoholischer Salzsäure (ELBS, [2] 35, 505). — Kleine Körner (aus Aetheralkohol). Schmilzt gegen 130°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Aceton, weniger in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Benzaldehyd und Phenyldinaphtylcarbinol.

VII. Diketone und Oxydiketone.

Die beiden Carbonylgruppen in den Diketonen können an Alkyle: $R\langle{CO \atop CO}\rangle R$ gebunden oder unter sich verbunden sein: R.CO.CO.R. Eine solche Bildungsweise ist in einigen Chinonen (Phinanthrenchinon, β-Naphtochinon) nachgewiesen, und ist daher die Bezeichnung derselben als Chinone eine ungenaue.

Diketone (und Ketonsäuren) von der Formel $R.CO.CH_2.CO.R$ entstehen beim Behandeln eines Gemisches aus Ketonen $R.CO.CH_3$ und Säureestern mit alkoholfreiem Natriumäthylat (CLAISEN, *B.* 20, 655). $C_6H_5.CO.OC_2H_5 + CH_3.CO.CH_3 + C_2H_5ONa = C_6H_5.C(OC_2H_5)_2(ONa) + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_5.C(ONa):CH.CO.CH_3 + 2C_2H_5.OH$ und $C_6H_5.C(ONa):CH.CO.CH_3 + H_2O = C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3 + NaOH$ oder $C_6H_5.CO.CH_3 + CH_3.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3 + C_2H_5.OH$.

Beim Erhitzen mit koncentrirtem Alkali nehmen die Diketone 1 Mol. Wasser auf und bilden Säuren. Hierbei tritt aber eine molekulare Umlagerung ein, indem beide aromatische Kerne an dasselbe (mit OH verbundene) Kohlenstoffatom gehen.

$$\underset{\text{Benzil.}}{C_6H_5.CO.CO.C_6H_5} + H_2O = \underset{\text{Benzilsäure.}}{(C_6H_5)_2.C(OH).CO_2H}$$

$$\underset{\text{Phenanthrechinon.}}{{C_6H_4.CO \atop C_6H_4.CO}} + H_2O = \underset{\text{Diphenylenglykolsäure.}}{{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle C(OH).CO_2H}$$

o-Diketone verbinden sich leicht mit o-Diaminen zu Chinoxalinen. $R\langle{CO \atop CO} + R_1(NH_2)_2 = R\langle{C:N \atop C:N}\rangle R_1 + 2H_2O$. Versetzt man eine heifse alkoholische Lösung eines o-Diketons (Benzil, Phenanthrenchinon u. s. w.), bei möglichstem Luftabschluss, mit einem Tropfen Natronlauge, so tritt eine dunkelrothe, bei koncentrirten Lösungen fast schwarze Färbung ein, die beim Schütteln mit Luft verschwindet (BAMBERGER, *B.* 18, 865, 1932).

Azodiketone siehe Azokörper.

Hydrazodiketone siehe Hydrazokörper.

A. Diketone $C_nH_{2n-6}O_2$ bis $C_nH_{2n-8}O_2$.

Diketone $C_nH_{2n-6}O_2$ s. Bd. I, S. 1023.

1. Verbindungen $C_7H_3Cl_3O_2$ und $C_7H_3Br_3O_2$ s. Bd. II, S. 959.

2. Oktohydronaphtendion(2,7) $C_{10}H_{12}O_2$.

Dekachlor-2,7-Diketohydronaphtalin $C_{10}H_2Cl_{10}O_2 = {CO.CCl_2.C.CCl_2.CO \atop CCl_2.CHCl.C.CHCl.CCl_2}$. *B.* Man leitet 2—3 Tage lang einen langsamen Strom von Chlor in eine Lösung von (1 Thl.) 2,7-Dioxynaphtalin in (10 Thln.) Essigsäure und lässt die mit Chlor gesättigte Lösung, im verschlossenen Gefäfse, 8 Tage lang stehen (CLAUSIUS, *B.* 23, 527). — Oktaëder (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt, unter heftiger Zersetzung, bei 200°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroïn. Wird von $SnCl_2$ zu Tetrachlor-2,7-Dioxynaphtalin reducirt.

3. Tetramethyliretol $C_{11}H_{16}O_4$ s. Bd. II, S. 1031.

Dihydrotetramethyliretol $C_{11}H_{18}O_4$ s. Bd. II, S. 1031.

B. Diketone $C_nH_{2n-10}O_2$.

Bei kurzer Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Chloriden (der Säuren $C_nH_{2n}O_2$) entstehen zunächst Diketone (BAUM, V. MEYER, *B.* 28, 3213). Bei längerem Erhitzen wird aber ein Säureradikal abgespalten, und es resultiren Ketone $C_nH_{2n-8}O$.

1,2-Diketone R.CO.CO.R′ entstehen durch Destillation der Isonitrosoketone R.CO. C(N.OH).R_1 mit verdünnten Säuren (PECHMANN, MÜLLER, *B.* 21, 2119). CH_3.C(N.OH).CO. C_6H_5 + H_2O = CH_3.CO.CO.C_6H_5 + NH_3O und beim Erwärmen derselben mit Isoamylnitrit (MANASSE, *B.* 21, 2176). C_6H_5.CO.C(N.OH).CH_3 + C_5H_{11}O.NO = C_6H_5.CO.CO.CH_3 + C_5H_{11}.OH + N_2O.

Dioxime der Diketone R.CO.CO.CH_3 entstehen beim Behandeln von Kohlenwasserstoffen R.CH:CH.CH_3 mit salpetriger Säure.

Beim Aufbewahren einer Lösung der 1,2-Diketone in feuchtem Aether erfolgt Spaltung in aromatische Säure und Fettsäurealdehyd. CH_3.CO.CO.C_6H_5 + H_2O = CH_3.CHO + C_6H_5.CO_2H. Alkoholisches Cyankalium bewirkt Spaltung in Fettsäure und (aromatischen) Aldehyd. CH_3.CO.CO.C_6H_5 + H_2O = CH_3.CO_2H + C_6H_5.CHO. Diketone verbinden sich mit 1 oder 2 Mol. Hydrazin zu Mono- oder Dihydrazo-verbindungen.

I. Propyldionphen, Acetylbenzoyl, Methylphenyldiketon $C_9H_8O_2$ = CH_3.CO.CO. C_6H_5. *B.* Bei der Destillation von 1 Thl. α-Isonitrosopropiophenon C_6H_5.CO.C(N.OH).CH_3 mit 30—35 Thln. Schwefelsäure (von 3 %) (PECHMANN, MÜLLER, *B.* 21, 2119; 22, 2128). Beim Erwärmen von Isonitrosopropiophenon mit (1½ Mol.) Isoamylnitrit (MANASSE, *B.* 21, 2176). Beim Destilliren von 1^1-Isonitrosophenylaceton C_6H_5.C(N.OH).CO.CH_3 mit verd. H_2SO_4 (KOLB, *A.* 291, 286). Bei 1stündigem Stehen eines Gemisches von 300 ccm absol. Aether, 88 g Essigäther, 48 g Acetophenon und 10 g Natriumdraht (CLAISEN, *A.* 291, 51). Man erwärmt ¾ Stunden lang auf dem Wasserbade, löst das, nach dem Erkalten abfiltrirte und mit Aether gewaschene, Produkt in 50 ccm Wasser und fällt, unter Kühlung, durch Essigsäure. — Gelbes, stechend riechendes Oel. Siedep.: 216—218°; 164—165° bei 116 mm; spec. Gew. = 1,1041 bei 14°/4°; 1 Thl. löst sich bei 20° in 380 Thln. Wasser (P., M.). Wird von verd. Natronlauge zu p-Diphenylchinon $C_{18}H_{12}O_2$ kondensirt. Verbindet sich mit Toluylendiamin zu Methylphenyltoluchinoxalin $C_{16}H_{14}N_2$.

Oxim $C_9H_9NO_2$. a. 1^1-Oxim, 1^1-Isonitrosophenylaceton C_6H_5.C(N.OH).CO.CH_3. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 26,8 g Phenylaceton in die, unter Kühlung, mit 23 g Isoamylnitrit versetzte Lösung von 4,6 g Natrium in 92 g absol. Alkohol (KOLB, *A.* 291, 280). Man versetzt, nach 2 Tagen, mit Wasser, extrahirt mehrmals mit wenig Aether, und fällt die wässerige Lösung durch CO_2. — Tafeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Benzol und Wasser. Beim Kochen mit NH_3O.HCl und Alkohol entsteht das Dioxim und eine bei 117—118° schmelzende **Verbindung** $C_{27}H_{27}N_3O_7$ (K., *A.* 291, 293). Spaltet, mit konc. HCl im Rohr bei 100°, Benzoësäure und Acetaldehyd ab. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht Methylphenyldiketon. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und absol. Alkohol auf 100° entstehen 2 isomere Methylphenyldiketon-Phenylhydrazine und 2 bei 141—142° und bei 143 bis 144° schmelzende Körper. Beim Erhitzen mit Anilin und Essigsäure (+ Alkohol) im Rohr auf 100° entsteht eine, bei 163° schmelzende, Verbindung (K., *A.* 291, 297).

Benzyläther $C_{16}H_{15}NO_2$ = $C_9H_8NO_2$.CH_2.C_6H_5. Schmelzp.: 62° (KOLB). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., aufser in Ligroïn.

Acetylderivat $C_{11}H_{11}NO_3$ = $C_9H_8NO_2$.C_2H_3O. Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 61—62° (KOLB, *A.* 291, 284). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. 1^2-Oxim. Ist auf S. 140 als Nitrosopropiophenon beschrieben. Entsteht auch, neben dem Dioxim, bei 3wöchentlichem Stehen von (3 g) Methylphenyldiketon, mit 1,4 g NH_3O.HCl und 2,86 g $NaHCO_3$, gelöst in verd. Alkohol (KOLB, *A.* 291, 292). — Schmelzpunkt: 115°. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

Dioxim $C_9H_{10}N_2O_2$ = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).C_6H_5. *B.* Entsteht, neben einer Verbindung $C_{27}H_{27}N_3O_7$ (KOLB, *A.* 291, 292), bei 3stündigem Kochen von 1,6 g Isonitrosophenylaceton, gelöst in 20 g Alkohol, mit der Lösung von 0,7 g NH_3O.HCl in wenig Wasser. (MÜLLER, PECHMANN, *B.* 22, 2129). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 239—240°. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Alkohol und Aether. Bei der Reduktion mit Sn + HCl entstehen Dimethyldiphenylpyrazin, Dihydrodimethyldiphenylpyrazin und Aminoiminophenylaceton.

Benzyläther $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OCH_2.C_6H_5).C(N.OH).CH_3$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 0,65 g Isonitrosophenylacetonbenzyläther, gelöst in verd. Alkohol, mit 0,3 g $NH_3O.HCl$ und 1 g Natriumacetat (Kolb, *A.* 291, 295). Entsteht, neben dem Dibenzyläther, bei mehrstündigem Erwärmen von (1 Mol.) Methylphenyldiketondioxim mit (2 Mol.) Benzylchlorid, (1 Mol.) Natrium und 20 Thln. absol. Alkohol (K.). Man trennt die beiden Verbindungen durch Krystallisation aus Ligroïn, in welchem der Dibenzyläther schwerer löslich ist. — Nädelchen. Schmelzp.: 157—158°.

Dibenzyläther $C_{23}H_{22}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OCH_2.C_6H_5).C(N.OCH_2.C_6H_5).CH_3$. *B.* Entsteht, neben dem Monobenzyläther (s. d.), aus Methylphenyldiketondioxim, Benzylchlorid und Natriumäthylat (Kolb). — Große Nadeln. Schmelzp.: 55—56°.

2. Ketone $C_{10}H_{10}O_2$.

1. ***Butyldion(1¹,1²)phen, Aethylphenyldiketon, Propionylbenzoyl*** $C_2H_5.CO.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Destilliren von Isonitrosobutyrophenon $C_2H_5.C(N.OH).CO.C_6H_5$ mit verdünnter Schwefelsäure (Müller, Pechmann, *B.* 22, 2131). — Dickes Oel. Siedep.: 238 bis 240°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

1. ***Butyldion(1¹,1³)phen, Benzoylaceton*** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$. *B*: Entsteht, neben anderen Produkten, bei zweistündigem Kochen von 50 g Benzoylacetessigester mit 600 Thln. Wasser (E. Fischer, Kuzel, *B.* 16, 2239). $CH_3.CO.CH(CO.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_{10}H_{10}O_2 + C_2H_6O + CO_2$. Man lässt völlig erkalten, kocht dann wieder 2½ Stunden lang und destillirt hierauf im Dampfstrome. Hierbei geht zunächst Acetophenon und dann (bei 0° erstarrendes) Benzoylaceton über. Das Destillat wird mit einprocentiger Natronlauge behandelt und die von ungelöstem Acetophenon abfiltrirte Lösung, bei 0°, durch CO_2 gefällt (Fischer, Bülow, *B.* 18, 2132). Beim Versetzen eines Gemisches aus Aceton und Aethylbenzoat mit alkoholfreiem Natriumäthylat (Claisen, *B.* 20, 655). Man übergießt alkoholfreies Natriumäthylat (1 Mol.) mit (2 Mol.) Aethylacetat und setzt der durch Eis abgekühlten Mischung (1 Mol.) Acetophenon hinzu (Beyer, Claisen, *B.* 20, 2180). Das mit Aether verriebene Produkt wird abgesogen, in Wasser gelöst und durch Essigsäure gefällt. — Kleine Prismen. Schmelzp.: 60—61°. Siedet fast unzersetzt bei 260—262° (Claisen, Lowman, *B.* 21, 1150). Spec. Gew. = 1,0899 bei 60° (flüssig), 1,0800 bei 100°; magnet. Drehungsvermögen: Perkin, *Soc.* 61, 863. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Natronlauge, schwerer in Soda, unlöslich in $NaHCO_3$. Wird von Eisenchlorid intensiv bordeauxroth gefärbt. Spaltet, beim Erwärmen mit Vitriolöl oder beim Kochen mit Alkalien, Acetophenon ab. Verhält sich vielfach der Acetessigsäure analog. Liefert mit Natrium ein Natriumsalz $C_{10}H_9NaO_2$, aus welchem, durch Jod, Diacetyldibenzoyläthan $C_{20}H_{18}O_4$ hervorgeht. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Alkohol auf 150° entstehen $CH_3.CO.C_6H_5$, Aethylacetat, Aethylbenzoat und Natriumbenzoat. Verbindet sich mit NH_3 zu Benzoylacetonamin $C_{10}H_{11}NO$. Verbindet sich mit Hydrazin zu 3,5-Methylphenylpyrazol. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Methyldiphenylpyrazol $C_{16}H_{14}N_2$. Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_{10}H_{11}NO_2$. Verbindet sich, unter Wasseraustritt, mit 1 und 2 Mol. Harnstoff oder Thioharnstoff und mit Guanidin. Das Natriumsalz liefert, mit 1 Mol. Acetylchlorid, C-Benzoylacetylaceton $C_{12}H_{12}O_3$, α-Benzoyl-β-Acetoxypropylen $C_{12}H_{12}O_3$ und Benzoylaceton. Liefert, mit 1 Mol. Diazobenzol und überschüssigem Natron, Formazylphenylketon und Benzolazobenzoylaceton; mit 2 Mol. Diazobenzol entstehen Formazylphenylketon und dessen Phenylhydrazon. — $Na.C_{10}H_9O_2$ (Claisen, *A.* 277, 189). — $Cu(C_{10}H_9O_2)_2$. Fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von $C_{10}H_{10}O_2$ und Kupferacetat als blassgrüner, krystallinischer Niederschlag aus, der sich ziemlich leicht in heißem Alkohol und Benzol löst und aus Benzol in hellgrünen Nadeln krystallisirt (B., Cl.). — $Ag.C_{10}H_9O_2$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

α-**Benzoylpropenolacetat** $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5.CO.CH:C(CH_3).O.CO.CH_3$. *B.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von (1 Mol.) Acetylchlorid auf (1 Mol.) Natriumbenzoylaceton (Nef, *A.* 277, 62). Findet sich in der mit verd. Natron behandelten ätherischen Lösung des C-Benzoylacetylacetons $C_{12}H_{12}O_3$ (s. d.) (Nef). Entsteht auch bei 8stündigem Erhitzen auf 170° von 1 Mol. Benzoylaceton mit 3 Mol. Essigsäureanhydrid (Nef). — Flüssig. Siedet, unter Abspaltung von wenig Essigsäure, bei 170° bei 22 mm. Wird von alkoholischem Natriumäthylat (1 Mol.) glatt in Natriumbenzoylaceton und Essigsäureester zerlegt.

Benzoylacetonamin, Benzoylacetonimid $C_{10}H_{11}NO = C_6H_5.CO.CH_2.C(NH).CH_3$. *B.* Aus Benzoylaceton und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (Fischer, Bülow, *B.* 18, 2134; Beyer, Claisen, *B.* 20, 2180). $C_{10}H_{10}O_2 + NH_3 = C_{10}H_{11}NO + H_2O$. — Monokline (Muthmann, *B.* 20, 2180) Spieße. Schmelzp.: 143°. Destillirt unzersetzt. Löslich

in heifsem Wasser. Leicht löslich in kalten, verdünnten Mineralsäuren. Wird, beim Erhitzen mit Säuren rasch, in NH_3 und Benzoylaceton gespalten.

Benzoylacetonmethylimid $C_{11}H_{13}NO = C_6H_5.CO.CH_2.C(N.CH_3).CH_3$. *B.* Aus Benzoylaceton und $NH_2.CH_3$ (BEYER, *B.* 24, 1669). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 74—75°.

Benzoylacetonharnstoff $C_{11}H_{10}N_2O = CH_2\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):N\\C(C_6H_5):N\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Beim Erhitzen von 16 g Benzoylaceton mit 15 g Harnstoff auf 150° (EVANS, *J. pr.* [2] 48, 510). Bei monatelangem Stehen einer mit HCl versetzten Lösung von Benzoylaceton und Harnstoff in absol. Alkohol (E.). Bei schwachem Ansäuern einer verd. Lösung von Urimidobenzoylaceton in konc. Kalilauge (E.). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 228—229°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, NH_3 und HCl. — $(C_{11}H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $(C_{11}H_{10}N_2O)_2.AgNO_3$. Niederschlag.

Urimidobenzoylaceton $C_{11}H_{12}N_2O_2 = CH_2\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):N.CO.NH_2\\CO.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Entstand einmal bei zweitägigem Stehen einer mit 10 Tropfen konz. HCl versetzten Lösung von 2 g Benzoylaceton und 1 g Harnstoff in möglichst wenig Alkohol (EVANS, *J. pr.* [2] 48, 508). — Schüppchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 191°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und konc. warmer Kalilauge. Beim Ansäuern der verd. Lösung in Kali entsteht Benzoylacetonharnstoff.

Benzoylacetonguanidin $C_{11}H_{11}N_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol. Benzoylaceton mit 1 Mol. Guanidincarbonat auf 120—130° (EVANS, *J. pr.* [2] 48, 513). Man löst die Schmelze in verd. HCl, fällt mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um. — Sandiges Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 173°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol. HNO_2 erzeugt bei 205° schmelzende Krystalle. — $(C_{11}H_{11}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. — $C_{11}H_{11}N_3.H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln.

Acetylderivat $C_{13}H_{13}N_3O = C_{11}H_{10}N_3.C_2H_3O$. Körper (aus Benzol). Schmelzp.: 146° (EVANS).

Benzoylacetonanilid $C_{16}H_{15}NO = C_6H_5.NH.C(CH_3):CH.CO.C_6H_5$ oder $C_6H_5.N:C(CH_3).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoylaceton mit (1 Mol.) Anilin auf 150° (BEYER, *B.* 20, 1770, 2180). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 110°. Geht, durch Erwärmen mit Vitriolöl, in Py-4-Phenylchinaldin $C_{16}H_{13}N$ über.

Benzoylaceton-p-Anisidid $C_{17}H_{17}NO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.C(:N.C_6H_4.OCH_3).CH_3$. *B.* Bei 3—4 stündigem Erhitzen auf 150° von (10 g) Benzoylaceton mit (8 g) p-Anisidin (KÖNIGS, MEIMBERG, *B.* 28, 1045). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 107—108°. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Säuren, in Benzoylaceton und p-Anisidin.

Oximinobenzoylaceton $C_{10}H_9NO = C_6H_5.\overset{N\text{——}O}{\dot{C}.CH:\dot{C}}.CH_3$ (?). *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzoylaceton mit salzsaurem Hydroxylamin (CERESOLE, *B.* 17, 812). — Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 67—68° (CLAISEN, LOWMAN, *B.* 21, 1150). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton, Benzol und CS_2, schwerer in Ligroïn. Unlöslich in Säuren und Alkalien. Bei der Zersetzung durch Alkalien wird Essigsäure abgeschieden.

Isonitrosobenzoylaceton $C_{10}H_9NO_3 = C_6H_5.CO.C(N.OH).CO.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure (bis zu neutraler Reaktion) in eine, mit (1 Atom) Natrium versetzte, alkoholische Lösung von Benzoylaceton (CERESOLE, *B.* 17, 815). Man fällt die Lösung mit Wasser, nimmt den Niederschlag in verdünnter Natronlauge auf, fällt die alkalische Lösung durch CO_2 und krystallisirt den Niederschlag aus heifsem Wasser um. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 123,5—124°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, sehr leicht in Aceton. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

Butyltrionphendioxim $C_{10}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.CO.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$. *B.* Bei 24 stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Isonitrosobenzoylaceton mit einer wässerigen Lösung von (2 Mol.) Hydroxylamin und (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin (CERESOLE, *B.* 17, 815). Man erwärmt schliefslich, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand aus heifsem Wasser umkrystallisirt, dann in wenig Natron gelöst und daraus mit Ammoniumcarbonat ausgefällt. — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 178° und zersetzt sich bei 179°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Natronlauge mit gelber Farbe, löst sich aber nur in starkem Ammoniak.

o-Nitrobenzoylaceton $C_{10}H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei vierstündigem Kochen von 25 g o-Nitrobenzoylacetessigester $CH_3.CO.CH[CO.C_6H_4(NO_2)].CO_2.C_2H_5$ mit 125 g Schwefelsäure (von 30%) (Gevekoht, *A.* 221, 332). Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Man hebt die Natronlösung ab, säuert sie an und schüttelt mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit $CHCl_3$ behandelt, welches Nitrobenzoylaceton löst und o-Nitrobenzoësäure ungelöst lässt. Die Chloroformlösung wird verdunstet und der Rückstand wiederholt aus Ligroïn umkrystallisirt. — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 55°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien.

Nitromethyldiphenylpyrazol $C_{16}H_{13}(NO_2)N_2$ (?). *B.* Beim Erwärmen von (1 Thl.) o-Nitrobenzoylaceton mit 2 Thln. Phenylhydrazin auf 100° (Gevekoht, *A.* 221, 333; vgl. *B.* 18, 2136). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120°.

α-**Cyanbenzenylaceton** $C_{11}H_9NO_2 = CH_3.CO.CH(CN).CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Dibenzoyldiacetonitril mit alkoholischem Kali (Burns, *J. pr.* [2] 47, 113). $\begin{matrix}CH_3.C:N.\\CN.\dot{C}H.\end{matrix}\begin{matrix}CO.C_6H_5\\CO.C_6H_5\end{matrix} + 2H_2O = C_{11}H_9NO_2 + C_7H_6O_2 + NH_3$. Man verjagt den Alkohol und fällt den Rückstand mit verd. HCl. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Kalilauge. Beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 150° entsteht Benzoylaceton. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 150° entsteht *α*-Cyanbenzoyliminoaceton $C_{11}H_{10}N_2O$. Phenylhydrazin erzeugt 4-Cyan-3-Methyl-1,5-Diphenylpyrazol. Kräftige Säure. — $Ag.C_{11}H_8NO_2$. Krystallinischer Niederschlag.

α-**Cyanbenzoyliminoaceton** $C_{11}H_{10}N_2O = CH_3.C(:NH).CH(CN).CO.C_6H_5$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 150° von *α*-Cyanbenzoylaceton oder Dibenzoyldipropionitril mit überschüssigem alkoholischen NH_3 (Burns, *J. pr.* [2] 47, 115). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Butyldionphenol $C_{10}H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CH_3$. a. o-Derivat. **o-Aethoxybenzoylaceton** $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus o-Aethoxyacetophenon, Essigester und Natriumäthylat (Besthorn, Banzhaf, Jaeglé, *B.* 27, 3036). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 58°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Anilid $C_{18}H_{19}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.CH_2.C(N.C_6H_5).CH_3$. Bernsteingelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—111° (B., B., J.). Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Aethoxyphenylchinolinsulfonsäure.

b. m-Derivat. **m-Methoxybenzoylaceton** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CH_3$. *B.* m-Aus Methoxyacetophenon, Essigester und Natriumäthylat (Besthorn, Banzhaf, Jaeglé, *B.* 27, 3042). — Oel.

Anilid $C_{17}H_{17}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.C(N.C_6H_5).CH_3$. Bernsteingelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85° (B., B., J.)

c. p-Derivat. **p-Methoxybenzoylaceton** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus p-Methoxyacetophenon, Natriumäthylat und Essigäther (Besthorn, Jaeglé, *B.* 27, 910). — Krystallinisch. Schmelzp.: 54,5°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Anilid $C_{17}H_{17}NO = CH_3.C(:N.C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 2 g Natrium-p-Methoxybenzoylaceton mit 1 g Anilin und 4 ccm Eisessig (Besthorn, Jaeglé, *B.* 27, 910). — Hellgelb, krystallinisch. Schmelzp.: 111—112°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol u. s. w. Vitriolöl erzeugt 2-Methyl-p-Methoxylphenylsulfonsäurechinolin $CH_3.C_9H_5N.C_6H_4(OCH_3).SO_3H$.

3. ***Butyldion(1², 1³)phen, Methylbenzyldiketon, Phenyldiacetyl*** $CH_3.CO.CO.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei ½stündigem Kochen von (1 Thl.) Isonitrosobenzylaceton $CH_3.CO.C(N.OH).CH_2.C_6H_5$ mit (30—40 Thln.) Schwefelsäure (von 10%) und (¼ Thl.) $FeCl_3$ (Müller, Pechmann, *B.* 22, 2132). — Dickes Oel. Siedep.: 175—176°; spec. Gew. = 1,0721 bei 14°/4°.

1²-**Oxim** $CH_3.CO.C(N.OH).CH_2.C_6H_5$ = Isonitrosobenzylaceton s. S. 149.

4. ***Dimethylphtalylketon*** $C_6H_4(CO.CH_3)_2 = C_6H_4\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\\CO\end{matrix}\rangle O$ (?). *B.* Aus Phtalylchlorid und Zinkmethyl (Riasantzew, *Bl.* 51, 167). — Tafeln. Schmelzp.: 68°; Siedepunkt: 240°.

5. ***p-Diacetylbenzol*** $C_6H_4(CO.CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Acetylbenzoësäure und Terephtalsäure, bei zweitägigem Kochen von Terephtaldimalonsäureester mit verdünnter

Schwefelsäure (INGLE, *B.* 27, 2527). — Sechsseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 110°.

Dioxim $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(C.N(OH).CH_3)_2$. Nädelchen. Schmilzt bei 240° unter Zersetzung (INGLE).

Resodiacetophenon $C_{10}H_{10}O_4 = (OH)_2.C_6H_2(CO.CH_3)_2$. *B.* In ein geschmolzenes Gemisch aus 20 g $ZnCl_2$ + 50 g Eisessig trägt man 10 g Resacetophenon ein und tröpfelt 10 g $COCl_2$ ein, wobei ½ Stunde lang auf 140—150° erhitzt wird (CRÉPIEUX, *Bl.* [3] 6, 152). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 180°.

Gallodiacetophenon $C_{10}H_{10}O_5 = (OH)_3.C_6H(CO.CH_3)_2$. *B.* Das Monoacetylderivat entsteht durch Erwärmen eines Gemisches aus (1 Thl. Gallacetophenon, 2 Thln. $ZnCl_2$, 5 Thln. Eisessig und 1 Thl. $POCl_3$ (CRÉPIEUX, *Bl.* [3] 6. 154). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189°.

Monoacetylderivat $C_{12}H_{12}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H(OH)_2.(CO.CH_3)_2$. *B.* Siehe oben. — Krystalle. Schmelzp.: 207—209° (CR.).

3. Ketone $C_{11}H_{12}O_2$.

1. ***Pentyldion(1¹,1³)phen, Propionylacetophenon*** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_2H_5$. *B.* Aus $C_6H_5.CO.CH_3$, Propionsäureester und $C_2H_5.ONa$ (STYLOS, *B.* 20, 2181). — Flüssig. Siedep.: 276—277°; 170—172° bei 30—31 mm; spec. Gew. = 1,081 bei 15°.

2. ***Pentyldion(1¹,1⁴)phen, Acetophenonaceton*** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Acetophenonacetylessigsäure mit absolutem Alkohol (PAAL, *B.* 16, 2869); 17, 914). $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH_2.CO.C_6H_5 = CO_2 + C_{11}H_{12}O_2$. — Gelbliches Oel. Unlöslich in Natronlauge. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. Liefert mit P_2S_5 Methylphenylthiophen $C_{11}H_{10}S$ und mit alkoholischem Ammoniak bei 150° Methylphenylpyrrol $C_{11}H_{11}N$. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Verharzt beim Behandeln mit Natriumamalgam. Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindungen $C_{17}H_{16}N_2$ und $C_{17}H_{18}N_2O$. Wasserentziehende Mittel erzeugen zwei isomere Körper $C_{11}H_{10}O$. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) entsteht ein (aus Aceton) in Blättchen krystallisirender Körper $C_{22}H_{18}N_4O_{11}$, der gegen 210° schmilzt und sich nicht in Alkalien löst (ANGELI, *G.* 22 [2] 328).

Monoxim $C_{11}H_{13}NO_2$. Lange, glänzende Nadeln (aus verd Alkohol). Schmelzp.: 122—123° (PAAL, *B.* 16, 2868). Löslich in Säuren und Alkalien.

Dioxim $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OH).CH_2.CH_2.C(N.OH).CH_3$. *B.* Aus $\alpha\alpha'$-Methylphenylpyrrol mit Hydroxylamin (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 23, 1791). Auch aus Acetophenonaceton und Hydroxylamin (C., Z.). — Kleine Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Verbindungen $C_{11}H_{10}O$. Bei mehrstündigem Erwärmen von Acetophenonaceton mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid auf 100° entstehen zwei Körper $C_{11}H_{10}O$ (PAAL, *B.* 17, 915). Man lässt das Gemisch längere Zeit stehen, übersättigt dann schwach mit Kalilauge und destillirt. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich zunächst Methylphenylfuran und später Dehydroacetophenonaceton.

a. Methylphenylfuran, Phenylketopenten $\begin{matrix} CH.CH \\ C_6H_5.\dot{C}.O.\dot{C}.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Aus Acetophenonaceton (s. o.). Entsteht auch beim Erhitzen von Methylphenylfurancarbonsäure mit Zinkstaub oder mit Wasser auf 240—250° (PAAL, *B.* 17, 2762. Bei der trockenen Destillation von Phenythronsäure $C_{13}H_{10}O_5$ oder Phenuvinsäure $C_{12}H_{10}O_3$ (FITTIG, SCHLÖSSER, *A.* 250, 220). $C_{13}H_{10}O_5 = C_{11}H_{10}O + 2CO_2$; $C_{12}H_{10}O_3 = C_{11}H_{10}O + CO_2$. — *D.* Man erwärmt Acetophenonaceton kurze Zeit mit rauchender Salzsäure, verdünnt dann mit Wasser und destillirt (PAAL, *B.* 17, 2760). — Lange, glänzende Nadeln (aus kalter, alkoholischer Lösung). Schmelzp.: 41—42° (P.); 40° (F., SCH.); Siedep.: 241°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, zerfließlich in Ligroïn und CS_2. Wird von Natriumamalgam, Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht verändert. Wandelt sich, bei längerem Stehen, in ein gelbes Oel um. Mit CrO_3 entsteht glatt Benzoësäure. Ebenso wirkt alkalische Chamäleonlösung. Bleibt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, unverändert. Mit Brom entsteht das in bronzeglänzenden Blättchen krystallisirende Derivat $C_{11}H_5Br_5O$, das bei 208—210° schmilzt, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist und sich beim Erwärmen mit diesen zersetzt (P., *B.* 17, 2760). Nimmt, mit Alkohol und Natrium, 4 Atome Wasserstoff auf.

Tetrahydromethylphenylfuran, Methylphenyltetramethylenoxyd $C_{11}H_{14}O = \begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ C_6H_5.\dot{C}H.O.\dot{C}H.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine alkoholische Lösung

von Methylphenylfuran (PAAL, *B.* 17, 2760). Man übersäuert mit verdünnter H_2SO_4, schüttelt mit Aether aus und rektificirt die, in den Aether übergegangene, Verbindung über Natrium. — Flüssig. Siedep.: 230°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

b. Dehydroacetophenonaceton. Entsteht nur in kleiner Menge. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—83°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, schwer in CS_2 (Trennung von Methylphenylfuran). Nimmt, in CS_2 gelöst, direkt Brom auf. Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{17}H_{16}N_2$.

Verbindung $C_{17}H_{16}N_2$. *B.* Beim Erwärmen von Acetophenonaceton oder von Dehydroacetophenonaceton $C_{11}H_{10}O$ mit Phenylhydrazin (PAAL, *B.* 17, 914). $C_{11}H_{12}O_2 + C_6H_8N_2 = C_{17}H_{16}N_2 + 2H_2O$. — Gelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 154—155°. Aeufsert schwer löslich in kochendem Alkohol, leichter in Benzol.

Verbindung $C_{17}H_{18}N_2O$. *B.* Beim Eintröpfeln von Phenylhydrazin in eine Lösung von 1 Mol. Acetophenonaceton in 2—3 Vol. Aether (PAAL, *B.* 17, 2763). — Prismen. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Aether und Benzol. Fast unlöslich in Ligroïn. Verharzt sehr bald.

3. ***Pentyldion(1², 1⁴)phen, Phenylacetylaceton*** $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von (50 g) Phenylacetylacetessigester $C_6H_5.CH_2.CO.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$ mit 500 g Wasser (E. FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2137). — Flüssig. Siedep.: 266 bis 269° bei 748 mm. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und in verdünnten wässerigen Alkalien. Bildet mit HJ ein durch Wasser zersetzbares Hydrojodid, das in langen Nadeln krystallisirt. Verbindet sich bei 120°, unter Wasserabspaltung, mit Guanidin. — $Ag.C_{11}H_{11}O_2$. Flockiger Niederschlag.

Phenylacetylacetonguanidin $C_{12}H_{13}N_3 + \frac{1}{2}H_2O = CH_2\left\langle\begin{matrix}C(CH_2.C_6H_5):N\\C(CH_3)\quad\;\;\,-N\end{matrix}\right\rangle C:NH + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 115—120° von Phenylacetylaceton mit Guanidincarbonat (EVANS, *J. pr.* [2] 48, 516. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Wasser.

4. Ketone $C_{12}H_{14}O_2$.

1. ***Hexyldion(1¹, 1³)-phen, Butyrylacetophenon*** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_3H_7$. *B.* Aus Acetophenon, Aethylbutyrat und $C_2H_5O.Na$ (STYLOS, *B.* 20, 2181). — Flüssig. Siedep.: 174° bei 24 mm; spec. Gew. = 1,061 bei 15°.

2. ***1⁴-Methopentyldion(1¹, 1³)phen, Isobutyrylacetophenon*** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetophenon, Aethylisobutyrat und $C_2H_5O.Na$ (STYLOS). — Flüssig. Siedep.: 170° bei 26 mm.

3. ***Diäthylphtalylketon*** $C_6H_4(CO.C_2H_5)_2$ oder $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_2H_5)_2\\ \searrow \\ CO.O\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Eintröpfeln von Zinkäthyl in, mit Benzol vermischtes, Phtalylchlorid (WISCHIN, *A.* 143, 260). — Grofse, fruchtartig riechende, tetragonale (FRIEDLÄNDER, *J.* 1882, 366) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 54°; Siedep.: 250° (RIASANTZEW, *Bl.* 51, 167). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (V. MEYER, *B.* 17, 818).

Identisch mit Diäthylphtalid s. Bd. II, S. 1593.

4. ***1¹, 4¹-Dipropylonphen, Diäthylterephtalyl*** $C_6H_4(CO.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Terephtalylchlorid und Zinkäthyl, beide gelöst in absolutem Aether (MÜNCHMEYER, *B.* 19, 1850). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 220°. Verbindet sich mit Phenylhydrazin, aber nicht mit Hydroxylamin.

5. ***1²-Aethanoylobutylon(1¹)phen, Aethylbenzoylaceton*** $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5).CO.CH_3$. *B.* Man löst Natrium in einer Lösung von Benzoylaceton in Benzol und erhitzt das ausgeschiedene Salz mit C_2H_5J (CLAISEN, LOWMAN, *B.* 21, 1152). — Flüssig. Siedep.: 265—270°.

6. ***1²-Aethanoylbutylon(1³)phen*** $C_6H_5.CH_2.CH(CO.CH_3)_2$.

Benzylidenacetylacetonhydrochlorid $C_{12}H_{13}ClO_2 = CH_3.CO.CH(CO.CH_3).CHCl.C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten, unter Kühlung, von trockenem HCl-Gas in ein Gemenge aus (1 Mol.) Acetylaceton und (1 Mol.) Benzaldehyd (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 79). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104—105°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen, in HCl und das Diketon $C_{12}H_{12}O_2$.

5. Ketone $C_{13}H_{16}O_2$.

1. ***1⁵-Methohexyldion(1¹,1³)phen, Valerylacetophenon*** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Acetophenon, Aethylisovaleriat und C_2H_5ONa (STYLOS, *B.* 20, 2181). — Oelig. Siedep.: 183—184° bei 30 mm.

2. ***Diacetylmesitylen, 1,3,5-Trimethyldiacetylphen*** $(CH_3)_3.C_6H(CO.CH_3)_2$. *B.* Man versetzt, allmählich und unter Kühlung, ein Gemisch aus 5 g Mesitylen, 12,5 g Acetylchlorid und 75 g CS_2 mit 30 g $AlCl_3$ und kocht noch 1 Stunde lang (V. MEYER, *B.* 29, 1413). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 76°; Siedep.: 310° (kor.).

6. Ketone $C_{14}H_{18}O_2$.

1. ***Diacetyl-1,2,4,5-Tetramethylbenzol*** $(CH_3.CO)_2.C_6(CH_3)_4$. *B.* Man trägt allmählich, und unter Kühlung, 6 g $AlCl_3$ in die Lösung von 1 g 1,2,4,5-Tetramethylbenzol und 2,5 g frisch destillirtem Acetylchlorid in 15 ccm CS_2 ein, erhitzt noch 15 Minuten lang zu gelindem Sieden und verjagt dann rasch den CS_2 (BAUM, V. MEYER, *B.* 28, 3213; 29, 847). — Glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 178°; Siedep.: 323—326°.

2. ***Diacetyl-1,2,3,5-Tetramethylbenzol*** $(CH_3.CO)_2.C_6(CH_3)_4$. *B.* Aus 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (BAUM, MEYER, *B.* 28, 3213). — Seideglänzende Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.: 121°; Siedep.: 312—317°.

7. Dipropionyl-1,2,4,5-Tetramethylbenzol $C_{16}H_{22}O_2 = (C_2H_5.CO)_2.C_6(CH_3)_4$.
B. Aus 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ (BAUM, V. MEYER, *B.* 28, 3214; 29, 848). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 176°; Siedep.: 330—335°.

C. Diketone $C_nH_{2n-12}O_2$.

I. Ketone $C_9H_6O_2$.

1. ***Methylenphtalyl*** $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C:CH_2\\ \quad\diagdown\\ CO.O\end{array}\right.$ (?). *B.* Entsteht, neben o-Tribenzoylenbenzol, beim Kochen von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 1 Thl. Malonsäureester und 0,1 Thl. Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 14, 926). $C_6H_4(CO)_2O + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 = C_9H_6O_2 + 2CO_2 + (C_2H_5)_2O$. — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 217—219,5°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

Isomer mit Methylenphtalid s. Bd. II, S. 1646.

Oxymethylenphtalyl, Methylenphtalidoxyd $C_9H_6O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right\rangle CH.OH$ oder $= C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C:CH.OH\\ \quad\diagdown\\ CO.O\end{array}\right.$ (?) s. o-Acetylbenzoësäure $C_9H_8O_3$ Bd. II, S. 1647.

Phenyläther $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2.CH.OC_6H_5$. *B.* Entsteht beim Kochen von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 1 Thl. Phenoxyessigsäure $C_6H_5O.CH_2.CO_2H$ und 0,1 Thl. Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 14, 922). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142 bis 143,5°. Geht, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in die Säure $C_6H_5O.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ über.

p-Kresyläther $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4(CO)_2.CH(O.C_6H_4.CH_3)$. *B.* Beim Kochen von Phtalsäureanhydrid mit p-Kresoxylessigsäure und Natriumacetat (GABRIEL). — Gelbliche, perlmutterglänzende Blättchen und flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

2. ***Indandion(5,7), αγ-Diketohydrinden*** $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right\rangle CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Diketohydrindencarbonsäure (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 26, 954) mit verd. HCl oder deren Ester mit Alkalien (W. WISLICENUS, *A.* 246, 351). $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\right\rangle CH.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_9H_6O_2 + CO_2 + C_2H_5.OH$. — *D.* Eine wässerige Lösung des Natriumsalzes des Diketohydrindencarbonsäureesters wird mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, ½ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann heifs filtrirt. Auf dem Filter bleibt Anhydrobisdiketohydrinden $C_{18}H_{10}O_3$ (S. 275) (WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* 252, 75). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmilzt bei 129—131° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in heifsem Alkohol und Benzol. Löst sich mit intensiv gelber Farbe in verdünnter Natronlauge oder Soda. Wird, durch Alkalien oder durch Kochen mit Wasser, in Anhydrobisdiketohydrinden $C_{18}H_{10}O_3$ umgewandelt. Verbindet sich mit Benz-

aldehyd zu dem Diketon $C_6H_4(CO)_2.C:CH.C_6H_5$. Diazobenzol erzeugt Triketohydrindenphenylhydrazon $C_9H_4O_2.N_2H.C_6H_5$.

6,6-Dichlordiketohydrinden $C_9H_4Cl_2O_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CCl_2$. *B.* Man übersättigt eine Lösung von Tetrachlordiketohydronaphtalin $C_{10}H_4Cl_4O_2$ (s. S. 276) in Soda mit Essigsäure, giebt HCl hinzu und erwärmt die gebildete Dichlorketohydrindensäure $C_{10}H_6Cl_2O_4$ mit CrO_3 (ZINCKE, *B.* 21, 498; ZINCKE, GERLAND, *B.* 21, 2390). Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung von Phenylenchloroxyacetylenketon $C_9H_5ClO_2$ (s. S. 169) (ZINCKE). Man fällt mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Soda und krystallisirt ihn aus verdünntem Alkohol um. — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 124—125°. Löst sich in verdünnter Natronlauge unter Bildung von Phtalsäure. Unlöslich in verd. Sodalösung. Mit alkoholischem Kali entsteht Dichloracetophenoncarbonsäure $C_9H_6Cl_2O_3$.

Perchlordiketohydrinden $C_9Cl_6O_2 = CCl_4\langle{CO \atop CO}\rangle CCl_2$. *B.* Man leitet Chlor, bis zur Sättigung, in Perchlor-α-Oxy-α-Indon $C_9HCl_5O_2$, das in Eisessig vertheilt ist, ein und lässt 1 Tag lang stehen (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* 272, 263). — Kurze, prismatische Krystalle (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in kaltem $CHCl_3$ und Benzol und in heifsem Alkohol und Eisessig. Alkoholisches Kali erzeugt Hexachloracetylbenzoësäure $C_9H_2Cl_6O_3$.

6,6-Chlorbromdiketohydrinden $C_9H_4ClBrO_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C.ClBr$. *B.* Entsteht, neben Chloroxynaphtochinon, beim Kochen der Verbindung $C_{10}H_6ClBrO_4$ (s. Bromoxy-α-Naphtochinon) mit Wasser (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 3227). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 6-Chlorindenolon (S. 169) mit Brom (ZINCKE, *B.* 21, 501, 2391). Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Bromoxyindenon (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 150; ZINCKE, GERLAND, *B.* 21, 2391). Bei der Oxydation von Chlorbromketooxyhydrindensäure $C_{10}H_6ClBrO_4$ durch CrO_3 (Z., G.). — Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 146—147°. Löst sich in verd. Natronlauge, dabei in $CHClBr_2$, Phtalsäure und das Oxyketon $C_6H_4\langle{C(OH) \atop CO}\rangle CCl$ zerfallend.

6,6-Dibromdiketohydrinden $C_9H_4Br_2O_2 = C_6H_4(CO_2)CBr_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer eisessigsauren Lösung von 1 Thl. Diketohydrinden mit etwas mehr als 2 Thln. Brom (WISLICENUS, *A.* 246, 354). Entsteht, neben dem Körper $C_{10}H_6Br_3NO_3$ (s. α-Naphtochinon), beim Eintragen von überschüssigem Brom in eine warme, wässerige Lösung von salzsaurem Amino-α-Naphtochinonimid (KRONFELD, *B.* 17, 720). Beim Kochen von Dibromtriketonaphtalinhydrat $C_{10}H_6Br_2O_4$ (s. α-Naphtochinon) mit Wasser (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 3221). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Bromindenolon mit Brom (ROSER, HASELHOFF, *A.* 247, 150). Bei der Oxydation von Dibromketoxyhydrindensäure $C_{10}H_6Br_2O_4$ durch CrO_3 (ZINCKE, GERLAND, *B.* 21, 2392). — Tafeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—177°. Unlöslich in Wasser und Soda. Löst sich in Natron mit gelbrother Farbe; die Lösung hält, nach einiger Zeit, Phtalsäure, das Oxyketon $OH.C_9H_4BrO$ und $CHBr_3$. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol und heifsem Eisessig, leicht in $CHBr_3$ und Benzol.

Isonitrosodiketohydrinden $C_9H_5NO_3 = C_6H_4(CO)_2.C:N.OH$. *B.* Eine Lösung von Diketohydrinden in verdünnter Natronlauge wird mit $NaNO_2$ versetzt und dann in verdünnte H_2SO_4 gegossen (WISLICENUS, *A.* 246, 353). — Dreieckige Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 197—198° unter Zersetzung. Löslich in Alkalien.

Diketohydrindendioxim $C_9H_8N_2O_2 = C_6H_4(C:N.OH)_2.CH_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Diketohydrinden mit $NH_3O.HCl$ und Soda (WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* 252, 74). — Haarfeine Nädelchen (aus alkoholhaltigem Wasser). Zersetzt sich bei 225°. Unlöslich in Aether, ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser und in kaltem Alkohol.

Triisonitrosohydrinden $C_9H_7N_3O_3 = C_6H_4(C:N.OH)_2.C:N.OH$. *B.* Aus Isonitrosodiketohydrinden und Hydroxylamin (WISLICENUS, KÖTZLE). — Schmilzt bei 197° unter Gasentwickelung. Unlöslich in Aether und Benzol, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Anhydrobisdiketohydrinden $C_{18}H_{10}O_3 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C:C\langle{C_6H_4 \atop CH_2}\rangle CO$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Diketohydrinden auf 120—125° oder beim Kochen dieses Körpers mit Wasser (WISLICENUS, KÖTZLE, *A.* 252, 76). $2C_9H_6O_2 = C_{18}H_{10}O_3 + H_2O$. — Mikroskopische Tafeln. Schmilzt bei 206—208° unter Zersetzung. Verbindet sich mit Basen; die Salze sind intensiv roth bis violett. Wasserentziehende Mittel erzeugen einen Körper $C_{18}H_8O_2$. Verbindet sich mit 1 Mol. NH_3O. Mit Phenylhydrazin entsteht das Diphenyldihydrazon des Diketohydrindens (W. WISLICENUS, REITZENSTEIN, *A.* 277, 371). — $Na.C_{18}H_9O_3$. Braun-

rothes Pulver. Wird durch CO_2 zersetzt. — $K.C_{18}H_9O_3$. Dunkelrothes Pulver. — $Ca(C_{18}H_9O_3)_2$ (bei 107°). Blauschwarzer Niederschlag. — $Cu(C_{18}H_9O_3)_2$. Fast schwarzer Niederschlag.

Oxim $C_{18}H_{11}NO_3 = C_{18}H_{10}O_2:N.OH$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 210°, ohne zu schmelzen (WISLICENUS, REITZENSTEIN, *A*. 277, 370). Schwer löslich in Alkohol.

Acetylderivat des Oxims $C_{20}H_{13}NO_4 = C_{18}H_{10}O_2:N.O.C_2H_3O$. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 180° (WISLICENUS, REITZENSTEIN).

Bromderivat $C_{18}H_9BrO_3$. *B*. Beim Bromiren der Verbindung $C_{18}H_{10}O_3$ (WISLICENUS, KÖTZLE, *A*. 252, 78). — Gelbe, glänzende Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 195—196°. Unlöslich in Aether, löslich in heifsem Alkohol, schwer in Benzol und $CHCl_3$.

Dibromderivat $C_{18}H_{18}Br_2O_3$. Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 241—242° unter Zersetzung (W., K.). Unlöslich in heifsem Alkohol (Trennung von $C_{18}H_9BrO_3$).

Körper $C_{18}H_{18}O_2$. *B*. Man lässt Anhydrobisdiketohydrinden mit Vitriolöl 1—2 Tage stehen, bis eine in Wasser gegossene Probe der Lösung durch Natron nicht mehr roth gefärbt wird (WISLICENUS, REITZENSTEIN, *A*. 277, 372). — Dunkelrothe Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt nicht bei 310°.

2. Ketone $C_{10}H_8O_2$.

1. ***1,2,3,4-Tetrahydronaphtendion(1,2)*** $C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CO.CO}$. **1,2-Diketo-3,4-Dioxytetrahydronaphtalin** $C_{10}H_8O_4 = C_6H_4\langle{}^{CO\ -\ CO}_{CH(OH).CH.OH}$. *B*. Man verreibt 10 g β-Naphtochinon mit 200 g Wasser, fügt 110—115 ccm Chlorkalklösung (3,6 % HClO enthaltend) hinzu und schüttelt die Lösung wiederholt mit Aether aus (ZINCKE, *B*. 25, 1175). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 95—96°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol, etwas leichter löslich in Aether. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O. Beim Erwärmen mit verd. HCl entsteht Dioxynaphtochinon. Chlorkalklösung erzeugt das Anhydrid der Phenylglycerin-o-Carbonsäure. Natronlauge erzeugt Oxynaphtochinon. Verbindet sich mit Hydroxylamin zum Oxim $C_{10}H_7NO_3$. Mit Anilin entsteht, in alkoholischer Lösung, Anilino-α-Naphtochinon, in eisessigsaurer Lösung Anilinonaphtochinonanilid $C_{21}H_{16}N_2O$ (Schmelzp.: 179°). Verbindet sich mit o-Phenylendiamin zu Naphtophenazinoxyd $C_{16}H_{10}N_2O$. o-Toluylendiamin erzeugt eine Base $C_{10}H_6ON_2.C_6H_3.CH_3$. Mit Acetylchlorid entsteht eine Verbindung $C_{10}H_6ClO_3.C_2H_3O$.

Verbindung $C_{12}H_9ClO_4 = C_{10}H_6ClO_3.C_2H_3O$ (?). *B*. Bei gelindem Erwärmen von 1,2-Diketo-3,4-Dioxytetrahydronaphtalin mit Acetylchlorid (ZINCKE, *B*. 25, 1177). — Kleine, glänzende Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 131—132°. Verd. Natronlauge erzeugt Oxynaphtochinon.

Oxim $C_{10}H_7NO_3 = C_6H_4\langle{}^{CO\ \ C:N.OH}_{CH:C.OH}$. *B*. Aus 1,2-Diketo-3,4-Dioxytetrahydronaphtalin, gelöst in verd. Alkohol, und $NH_3O.HCl$ (ZINCKE, *B*. 25, 1179). — Glänzende Nadeln. Schmilzt, unter heftiger Zersetzung, bei 152—155°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn und Benzol. Wird durch Natronlauge und auch schon durch heifses Wasser zersetzt.

Trichlordiketohydronaphtalin $C_{10}H_5Cl_3O_2 + 2H_2O = C_6H_4\langle{}^{CO\ \ CO}_{CHCl.CCl_2} + 2H_2O$. *B*. Beim Uebersättigen einer nicht abgekühlten Lösung von 1 Thl. β-Naphtochinon in 10—12 Thln. Eisessig mit Chlor (ZINCKE, FRÖHLICH, *B*. 20, 2892). Man lässt 2 Tage stehen und fällt dann mit Wasser. — Grofse, glänzende Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 112° unter Verlust des Krystallwassers. Zerfällt bei 180° in HCl und Dichlornaphtochinon. Hydroxylamin und Essigsäureanhydrid wirken nicht ein. Methylamin und Anilin liefern dieselben Produkte wie mit Dichlorchinon. Kalte Natronlauge bewirkt Umwandlung in Trichloräthylenphenylenglykolsäure $C_{10}H_7Cl_3O_3$. CrO_3 oxydirt zu dem Keton $C_9H_5Cl_3O$.

Tetrachlordiketohydronaphtalin $C_{10}H_4Cl_4O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO.CO}_{CCl_2.CCl_2}$. *B*. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1 Thl. 1-Amino-β-Naphtol in 15 Thln. Eisessig, ohne zu kühlen (ZINCKE, *B*. 21, 495). Man lässt 1—2 Tage lang stehen, fällt dann mit Wasser, trocknet das gefällte Hydrat bei 100—105° und krystallisirt es aus absolutem

Aether um. — Grofse, glänzende, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 90—91°. Zerfällt oberhalb 180° in Chlor und Dichlornaphtochinon. Scheidet aus KJ Jod ab, unter Bildung von Dichlornaphtochinon. Wird von $SnCl_2$ oder K_2SO_3 zu Dichlorhydronaphtochinon reducirt. Löst sich in Soda unter Bildung von Dichlordiketooxyhydrindensäure $C_{10}H_6Cl_2O_4$ und wenig Trichlorvinylbenzoylcarbonsäure $C_{10}H_5Cl_3O_3$. Verbindet sich mit Wasser und mit Alkoholen.

Hydrate. Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Tetrachlordiketohydronaphtalin mit Wasser fällt das Hydrat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + 3H_2O$ nieder. Dasselbe bildet atlasglänzende Blättchen, die bei 86° schmelzen. Versetzt man eine heifse eisessigsaure Lösung von $C_{10}H_4Cl_4O_2$ mit dem gleichen Volumen heifsen Wassers, so krystallisirt das Hydrat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + H_2O$ in Nadeln oder Blättchen aus; Schmelzp.: 86—87° (Z.).

Alkoholat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + C_2H_6O$. Säulen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Aufschäumen, bei 103° (Z.). Verliert, in der Hitze, Alkohol. Unlöslich in Soda, löslich in Natron.

Dichlornitro-αβ-Diketohydronaphtalinhydrat $C_{10}H_5Cl_2NO_4 + H_2O = C_6H_4\langle{}^{CO-CO}_{CHCl.CCl(NO_2)} + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorgase in ein Gemisch aus Nitro-β-Naphtochinon (bei 100° getrocknet) und $CHCl_3$ (durch Vitriolöl entwässert) in, durch $CaCl_2$-Röhren verschlossenen, Kolben (ZINCKE, *A.* 268, 301). Man verdunstet die klare Lösung über H_2SO_4 im Vakuum. — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmilzt bei 115—116° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in $CHCl_3$, Aether und Benzol. Geht, schon beim Verdunsten der Lösung in Eisessig oder Aether, in o-Dichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure $CHCl(NO_2).CHCl.C_6H_4.CO_2H$ über. Beim Auflösen in Holzgeist entsteht der Methylester dieser Säure. Löst sich in Soda unter Abscheidung des Säureanhydrids $C_{10}H_6Cl(NO_2)O_3$. Beim Erwärmen mit Acetylchlorid entsteht Dichlor-α-Naphtochinon. Durch $SnCl_2$ (+ Eisessig) wird Nitronaphtochinon regenerirt. Beim Sättigen der Eisessiglösung mit Chlor entsteht Dichlornitromethylphtalid $C_6H_4\langle{}^{CO.O}_{CH.CCl_2(NO_2)}\rangle$.

2. ***1,2,3,4-Tetrahydronaphtendion(1,3)*** $C_6H_4\langle{}^{CH_2.CO}_{CO\,.\,CH_2}$.

Tetrahydronaphtenol(6)dion-Methyläther $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3.C_4H_4O_2$ siehe Dehydroacetylpäonol S. 136.

3. ***1,2,3,4-Tetrahydronaphtendion(1,4)*** $C_6H_4\langle{}^{CO.CH_2}_{CO.CH_2}$. **2,2,3,3-Tetrachlor-αα-Diketohydronaphtalin** $C_{10}H_4Cl_4O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO.CCl_2}_{CO.CCl_2}$. *B.* Man erhitzt (5 g) α-Dichlor-α-Naphtochinon mit (5 g) Braunstein (von 90%) und (25 g) rauchender Salzsäure 7—8 Stunden lang auf 150—160° (CLAUS, *B.* 19, 1142; ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 370). Man leitet, ohne zu kühlen, einen raschen Strom von Chlor in ein Gemisch aus 1-Amino-β-Naphtolhydrochlorid in (100 g) Eisessig (ZINCKE, ARNST, *A.* 267, 328). — GrofsePrismen (aus Aether). Schmelzp.: 117°. Sublimirt unzersetzt. Alkoholisches Kali erzeugt o-Trichlorakrylbenzoësäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CCl{:}CCl_2$. Wird von $SnCl_2$ zu α-Dichlor-α-Naphtochinon reducirt.

Hydrat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + H_2O = C_6H_4\langle{}^{CO\,.\,C(OH)_2}_{CCl_2.CCl_2}$ (?). *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Tetrachlor-αα-Diketohydronaphtalin in heifsem Eisessig mit dem gleichen Vol. Wasser (ZINCKE, ARNST, *A.* 267, 328). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Essigsäure). Fängt bei 82—83° zu schmelzen an.

Dihydrat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + 2H_2O = C_6H_4\langle{}^{C(OH)_2.C(OH)_2}_{CCl_2-CCl_2}$. *B.* Beim Umkrystallisiren des Trihydrats (s. u.) aus Aether + Ligroïn (ZINCKE, ARNST). — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 90°.

Trihydrat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + 3H_2O = C_6H_4\langle{}^{C(OH)_2.C(OH)_2}_{CCl_2\quad CCl_2} + H_2O$ (?). *B.* Beim Fällen der Lösung von Tetrachlordiketohydronaphtalin in Eisessig mit viel Wasser (ZINCKE, ARNST, *A.* 267, 330). — Grofse Nadeln (aus wasserhaltigem Aether). Schmelzp.: 89°.

Methylalkoholat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + CH_3.OH + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_4\langle{}^{CO\,.\,C(OH).OCH_3}_{CCl_2.CCl_2} + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Lösen von Tetrachlordiketohydronaphtalin in Holzgeist (ZINCKE,

Arnst, *A.* 267, 331). — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 88—89°. Beim Stehen mit Sodalösung entsteht Tetrachlor-α-Oxyhydrindencarbonsäuremethylester $C_{10}H_5Cl_4O_3.CH_3$.

Aethylalkoholat $C_{10}H_4Cl_4O_2 + C_2H_5.OH + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_4<\substack{CO.C(OH).O.C_2H_5 \\ CCl_2.CCl_2}$ $+ \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Lösen von Tetrachlordiketohydronaphtalin in Alkohol (Zincke, Arnst, *A.* 267, 331). — Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Schäumen, bei 103—105°.

4. ***6-Methylindandion(5,7), β-Methyl-αγ-Diketohydrinden*** $C_6H_4<\substack{CO \\ CO}>CH.CH_3$. *B.* Das Natriumsalz dieses Diketons entsteht, wenn man 10,5 g Natriumdraht mit 50 g Phtalsäurediäthylester auf 110—120° erhitzt und dann etwas überschüssiges Aethylpropionat hinzufügt (W. Wislicenus, Kötzle, *A.* 252, 81). $C_6H_4(CO_2.C_2H_5)_2 + CH_3.CH_2.CO_2.C_2H_5 + Na_2 = C_2H_5O.CO.C_6H_4.CO.CNa(CH_3).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.Na + H_2 = C_{10}H_7NaO_2 + CO_3(C_2H_5)_2 + C_2H_5O.Na + H_2$. Man erhitzt einige Stunden lang und kocht dann die zerriebene Masse mit Aether aus, wodurch das Salz $Na.C_{10}H_7O_2$ ungelöst bleibt. Man reinigt dasselbe durch Auflösen in kochendem Alkohol. Es wird durch verd. H_2SO_4 zerlegt, das freie Keton in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand im Vakuum destillirt. Beim Kochen von 1,6 Aethylidenphtalid $C_{10}H_8O_2$ mit einer Lösung von 0,5 g Natrium in Holzgeist (Nathanson, *B.* 26, 2581). — Kleine Pyramiden (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85° (W., K.). Destillirt unzersetzt bei 150° bei 16—18 mm. — $Na.C_{10}H_7O_2$. Kleine, rothe Prismen (aus Wasser).

6-Brommethyldiketohydrinden $C_{10}H_7BrO_2 = C_6H_4<\substack{CO \\ CO}>CBr.CH_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90—91° (Wislicenus, Kötzle, *A.* 252, 85). Leicht löslich in Aether.

Methyldiketohydrindendioxim $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4<\substack{C(N.OH) \\ C(N.OH)}>CH.CH_3$. Feine Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 116—117° unter Gasentwickelung (Wislicenus, Kötzle). Sehr schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether.

Phtalon des Aethenylaminothiophenols $C_{16}H_9NSO_2 = C_6H_4<\substack{N \\ S}>C.CH<\substack{CO \\ CO}>C_6H_4$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 180—200° gleicher Theile Aethenylaminothiophenol und Phtalsäureanhydrid mit etwas Chlorzink (Jacobson, *B.* 21, 2630). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 320°. Sublimirt fast unzersetzt. Wenig löslich in heifsem Alkohol und Eisessig.

Phtalon des Aethenylamino-α-Thionaphtols $C_{20}H_{11}NSO_2 = C_{10}H_6<\substack{N \\ S}>C.CH<\substack{CO \\ CO}>C_6H_4$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 190—210° von (1 Thl.) Aethenyl-α-Aminothionaphtol $C_{10}H_6<\substack{N \\ S}>C.CH_3$ mit 0,8 Thln. Phtalsäureanhydrid und etwas Chlorzink (Jacobson, *B.* 21, 2630). — Gelblichbraune, zugespitzte Nadeln (aus Nitrobenzol). Wird von konc. Salzsäure bei 220° zerlegt in Aethenylaminothionaphtol und Phtalsäure.

3. Ketone $C_{11}H_{10}O_2$.

1. ***Keton*** $C_6H_4<\substack{CO \\ CO}>C(CH_3)_2$ oder $C_6H_4<\substack{C:C(CH_3)_2 \\ CO-O}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 10 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 10 Thln. Isobuttersäure und 3 Thln. trockenem Natriumacetat auf 250° (Gabriel, Michael, *B.* 11, 1683). $C_6H_4(CO)_2O + (CH_3)_2.CH.CO_2H = C_{11}H_{10}O_2 + CO_2 + H_2O$. — Hellgelbe Nadeln (aus wässeriger Essigsäure). Schmelzp.: 96°. Fast unlöslich in heifsem Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol oder Eisessig. Geht, beim Erhitzen mit Kalilauge oberhalb 100°, in eine Säure ($C_{11}H_{12}O_3$?) über.

2. ***6,6-Dimethylindandion(5,7), Dimethyldiketohydrinden*** $C_6H_4<\substack{CO \\ CO}>C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Methyldiketohydrindens und CH_3J (W. Wislicenus, Kötzle, *A.* 252, 86). Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 100° des Dinatriumsalzes der αγ-Diketohydrinden-β-Carbonsäure mit CH_3J und Holzgeist (Gabriel, Neumann, *B.* 26, 954). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 107—108°; destillirt fast unzersetzt bei etwa 250° (W., K.). Schmelzp.: 103—105°; Siedep.: 258° (G., N.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

4. Ketone $C_{12}H_{12}O_2$.

1. ***1¹-Hexenyldion(1³,1⁵)phen, Cinnamylaceton*** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CO.CH_3$.

o-Nitrocinnamylaceton $C_{12}H_{11}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei 5stündigem Kochen von (20—30 g) o-Nitrocinnamylacetessigester mit der 5fachen Menge Schwefelsäure (von 30%) (E. Fischer, Kuzel, *B.* 16, 35). $C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5(OH) + C_{12}H_{11}NO_4$. Man filtrirt, nach dem Erkalten, den Niederschlag ab und übergiefst ihn mit überschüssiger Natronlauge, wobei Methyl-o-Nitrocinnamylketon zurückbleibt. Die alkalische Lösung fällt man mit HCl, trocknet den Niederschlag bei 100° und kocht ihn mit CS_2 aus, wodurch o-Nitrozimmtsäure unlöslich abgeschieden wird. Man verdampft den CS_2 und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Alkohol um. — Feine, schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). Wird gegen 105° weich und schmilzt vollständig bei 112—113°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, CS_2 und Aether. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Liefert, bei längerem Kochen mit verdünnter H_2SO_4, Methyl-o-Nitrocinnamylketon $CH_3.CO.CH:CH.C_6H_4(NO_2)$. Wird von $SnCl_2$ zu Acetonylchinolin reducirt.

Acetonylchinolin $C_{12}H_{11}NO = C_6H_4.\overset{N}{\overline{CH:CH.C}}.CH_2.CO.CH_3$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von o-Nitrocinnamylaceton mit einer koncentrirten Zinnchlorürlösung (Fischer, Kuzel, *B.* 16, 164). Man übersättigt das Produkt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in verdünnter HCl gelöst, mit NaOH gefällt und der Niederschlag aus viel heifsem Wasser umkrystallisirt. — Lange, goldgelbe Nadeln. Schmilzt, nach dem Trocknen im Vakuum, bei 76°. Destillirt theilweise unzersetzt. Mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Wasser mit intensiv gelber Farbe. Liefert, beim Erhitzen mit HCl auf 170°, Methylchinolin $C_9H_6(CH_3)N$.

2. ***2,6-Dimethyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphtendion(1,3)*** $CH_3.C_6H_3\langle\begin{smallmatrix}CO.CH.CH_3\\CH_2.CO\end{smallmatrix}\rangle$ (?). *B.* Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus m-Xylol und Methylmalonsäurechlorid (Béhal, Auger, *B.* [3] 3, 128). — Schmelzp.: 95°.

3. ***1-Phenylcyclohexandion(3,5), Phenyldihydroresorcin*** $C_6H_5.CH\langle\begin{smallmatrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{smallmatrix}\rangle CH_2$. *B.* Durch 10stündiges Kochen von Phenyldihydroresorcylsäureester mit Wasser (Michael, Freer, *J. pr.* [2] 43, 391; Michael, *B.* 27, 2127; Vorländer, *B.* 27, 2056). Beim Versetzen von Malonsäureesterbenzylidenacetessigester mit (6 Mol.) alkoholischem Kali (Knoevenagel, *B.* 27, 2340). — Glänzende Blättchen (aus Aceton). Schmilzt gegen 184° unter Zersetzung (Vorländer); Schmelzp.: 187—188° (Knoevenagel). Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Kochen mit Salzsäure, in β-Phenyl-α-Acetylbuttersäure über. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Biphenyl. PCl_5 erzeugt in der Kälte Dichlordihydrobiphenyl $C_{12}H_{10}Cl_2$. Mit Natrium und Alkohol entsteht Hexahydrobiphenyldiol $C_{12}H_{16}O_2$.

Dioxim $C_{12}H_{14}N_2O_2 = C_7H_6\langle\begin{smallmatrix}CH_2.C(N.OH)\\CH_2.C(N.OH)\end{smallmatrix}\rangle CH_2$. Schmelzp.: 177° (Vorländer, *B.* 27, 2057). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

Micheal, Freer erhielten die Oxime $C_{24}H_{23}NO_4$ (amorph; schmilzt, unter Zersetzung, bei 129—131°) und $C_{12}H_{13}NO_2$ (amorph; Schmelzp.: 172°).

4. ***1²-Aethanoylbutenylon(1³)phen, Benzylidenacetylaceton*** $CH_3.CO.C(CO.CH_3):CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzylidenacetylacetonhydrochlorid $C_{12}H_{13}ClO_2$ im Vakuum (Knoevenagel, Vieth, *A.* 281, 801). — Oel. Siedep.: 185—188° bei 15 mm.

5. 6-Methyl-2-Aethyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphtendion(1,3) $C_{13}H_{14}O_2 = CH_3.C_6H_3\langle\begin{smallmatrix}CO.CH(C_2H_5)\\CH_2.CO\end{smallmatrix}\rangle$ (?). *B.* Beim allmählichen Eintragen von 100 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 500 g m-Xylol und 80 g Aethylmalonsäurechlorid (Béhal, Auger, *Bl.* [3] 3, 122). — Schmelzp.: 63°; Siedep.: 182° bei 20 mm. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe. Wandelt sich, durch Erhitzen mit Barytwasser auf 200°, in eine Säure $C_{13}H_{16}O_3$ um. Bei der Oxydation durch CrO_3 entstehen Propionsäure und die Säure $CO_2H.C_6H_3(CH_3).CH_2.CO_2H$. Beim Schütteln mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz scheidet sich das Tetraketon $C_{26}H_{26}O_4$ (Schmelzp.: 182°) aus.

Dioxim $C_{13}H_{16}N_2O_2 = C_{13}H_{14}(N.OH)_2$. Nadeln (aus Eisessig). Schwärzt sich von 200° an und schmilzt gegen 235° (Béhal, Auger, *Bl.* [3] 3, 124).

D. Diketone $C_nH_{2n-14}O_2$ und $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. β-Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$ — s. dieses.

2. p-Phenylendiakrylmethylketon $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_4(CH:CH.CO.CH_3)_2$. *B.* Man vermischt 1 Thl. Terephtalaldehyd mit 10 Thln. chemisch-reinem Aceton, gelöst in dem gleichen Volumen Wasser, und fügt verdünnte Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzu. Das gefällte Produkt wird gewaschen, in Aceton gelöst, die Lösung mit dem halben Volumen Aether versetzt und an der Luft verdunstet (W. Löw, *A.* 231, 379). — Nadeln. Schmelzp.: 156°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in $CHCl_3$ und sehr leicht in Aceton. Löst sich in Vitriolöl mit tiefrother Farbe.

3. Diphenylbutandion(1,4), Succinophenon $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben dem isomeren Anhydrid $C_{16}H_{16}O_2$ der γ-Diphenyloxybuttersäure, beim allmählichen Eintragen von 40 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 40 g Succinylchlorid und 450 g Benzol bei 25—30° (Auger, *Bl.* 49, 346). Man zerlegt das Produkt durch Wasser und verdunstet die Benzollösung. Der Rückstand wird, durch Sodalösung, von etwas β-Benzoylpropionsäure befreit und dann in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt zunächst das Succinophenon. — Nadeln. Schmelzp.: 134°. Unlöslich in koncentrirter, warmer Kalilauge.

E. Diketone $C_nH_{2n-18}O_2$.

1,3-Diketone entstehen beim Behandeln eines Gemisches von Chloriden der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ und Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} mit Chloraluminium. $CH_2(COCl)_2 + 2C_6H_6 = CH_2(CO.C_6H_5)_2 + 2HCl$ (vgl. Béhal, Auger, *Bl.* [3] 9, 697). Dieselben krystallisiren, lösen sich in wässerigen Alkalien und werden, in alkoholischer Lösung, von $FeCl_3$ gefärbt. Beim Erhitzen mit konc. Alkalien zerfallen sie in ein Keton und eine Säure. $(CH_3.C_6H_4.CO)_2CH_2 + KHO = CH_3.C_6H_4.CO_2K + CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$.

1. Acenaphtenchinon $C_{12}H_6O_2$ s. d.

2. Diphenyläthandion, Benzil $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation von Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ mit Chlor (Laurent, *A.* 17, 91) oder mit Salpetersäure (Zinin, *A.* 34, 188). Beim Erhitzen von Stilbenbromid mit Wasser auf 150° (Limpricht, Schwanert, *A.* 145, 338). $3C_{14}H_{12}Br_2 + 2H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + 2C_{14}H_{12}$ (Stilben) $+ 6HBr$. Beim Erhitzen von Tolanbromid mit Wasser auf 200° (Limpricht, Schwanert, *B.* 4, 380). $2C_{14}H_{10}Br_2 + 2H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + C_{14}H_{10}$ (Tolan) $+ 4HBr$. Beim Erwärmen von Tolantetrachlorid $C_{14}H_{10}Cl_4$ mit koncentrirter Schwefelsäure auf 165° oder mit Eisessig auf 230—250° (Liebermann, Homeyer, *B.* 12, 1975). Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Benzoylchlorid mit Natriumamalgam (Klinger, *Kekulé, Lehrb. d. organ. Chem.* 3, 419). — *D.* Man erwärmt 1 Thl. Benzoïn mit 2 Thln. starker Salpetersäure, wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um (Zinin). — Sechsseitige Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 95°. Siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 346—348° (kor.) (Wittenberg, V. Meyer, *B.* 16, 501); 188° bei 12 mm; 104—105° bei 0 mm (Krafft, Weilandt, *B.* 29, 1326). Brechungsvermögen: Anderlini, *G.* 25, [2] 140. Ist nur im krystallisirten Zustande optisch-aktiv, nicht aber im geschmolzenen oder gelösten (Des-Cloizeaux). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Bleibt eine ätherische Benzillösung an der Sonne stehen, so scheidet sich Benzilbenzoïn $C_{42}H_{32}O_6$ (s. d.) aus, während die Lösung viel Aldehyd enthält. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in Benzol und Benzophenon (Jena, *A.* 155, 87). Wird, beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd, zu Benzophenon oxydirt. Wird beim Behandeln mit Eisenfeile und Essigsäure oder mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, zu Benzoïn reducirt (Zinin, *A.* 119, 177). Dies geschieht auch durch Erwärmen mit Zinkäthyl und darauf folgenden Zusatz von Wasser (Delacre, *Privatmitth.*). Bei kurzem Kochen mit höchst konc. HJ entsteht Desoxybenzoïn. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf 120° entstehen Desoxybenzoïn und Benzoïn. Schwefelammonium erzeugt Desoxybenzoïn. Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser wird nur Hydrobenzoïn $C_{14}H_{14}O_2$ gebildet (Zincke, Forst, *B.* 8, 797) Bleibt, bei anhaltendem Kochen mit rauchender Salzsäure, unverändert (Levy, Schultz, *A.* 210, 164). Verbindet sich direkt mit (2 Mol.) Blausäure. Mit NH_3 entstehen Imabenzil, Benzilimid und Benzilam (vgl. S. 283); bei längerer Einwirkung von NH_3 wird viel

Lophin gebildet (ZINCKE, *B.* 16, 892). Auch beim Erhitzen mit ameisensaurem Ammonium auf 220° entsteht Benzilam. Verbindet sich mit o-Aminodiphenylamin zu der Base $C_{20}H_{14}N_2(C_6H_5).OH$. Beim Erhitzen mit Aethylamin (+ $ZnCl_2$ und Alkohol) entsteht n-Aethylmethyldiphenylglyoxalin $C_{18}H_{18}N_2$. Beim Erhitzen mit Anilin auf 220° entsteht Benzanilid. Beim Erhitzen mit Benzylamin (+ $ZnCl_2$) auf 100° entstehen Tetraphenylazin $C_{28}H_{20}N_2$ und Benzyllophin. Beim Schütteln mit salzsaurem Semicarbazid entsteht 1,2-Diphenyloxytriazin $C_{15}H_{11}N_3O$. Liefert, mit Harnstoff bei 220°, Diphenylacetylendiureïn $C_{16}H_{14}N_4O_2$. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Benziloxim $C_{14}H_{11}NO_2$. Beim Erhitzen von Benzil mit p-Oxybenzaldehyd und koncentrirtem Ammoniak entsteht Oxylophin (S. 27). Beim Erhitzen eines Gemenges von Benzil und Bittermandelöl mit NH_3 wird Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ (S. 26) gebildet. Mit Salicylaldehyd und NH_3 entsteht das Dibenzoylderivat des Dioxystilbendiamins $(OH)_2.C_{14}H_{10}(NH.C_7H_5O)_2$ (siehe Basen $C_nH_{2n-12}N_2$). Mit Furfurol und NH_3 wird, in gleicher Weise, das Derivat $C_{10}H_8O_2(NH.C_7H_5O)_2$ gebildet. Löst sich in alkoholischem Kali mit intensiv violetter Farbe; beim Kochen verschwindet die Färbung, indem Benzilsäure $C_{14}H_{12}O_3$ entsteht. [Um diese charakteristische Färbung zu beobachten, löse man 4 Thle. Benzil in überschüssigem, absolutem Alkohol, setze 1 Thl. festes Aetzkali hinzu und koche ein (LIEBERMANN, HOMEYER).] Mit sehr verdünntem, alkoholischem Kali entsteht, in der Kälte, Aethyldibenzil $C_{30}H_{24}O_4$ (s. u.). PCl_5 bildet Chlorbenzil. In Gegenwart von etwas Cyankalium wird das Benzil, durch Alkohole, in Benzoïn, Bittermandelöl und Benzoësäureester zerlegt. Mit Aethylalkohol entsteht Aethylbenzoat, mit Holzgeist, Methylbenzoat u. s. w. Ebenso tritt mit koncentrirter Sodalösung und etwas KCN Zerlegung, aber langsamer, in Bittermandelöl und Benzoësäure ein (JOURDAN, *B.* 16, 658). Aethylalkohol wirkt bei 200° nicht auf Benzil ein, aber in Gegenwart von wenig Blausäure erfolgt Spaltung in Benzaldehyd und Aethylbenzoat (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 191). Beim Erhitzen mit Thiophenol und $ZnCl_2$ auf 100° entstehen Desoxybenzoïn und Phenyldisulfid (TRÖGER, EGGERT, *J. pr.* [2] 53, 479). Liefert mit Malonsäureester, in Gegenwart von Natriumäthylat, Benzoïnylmalonsäureester $C_{17}H_{13}O_6.C_2H_5$ und Desylenmalonsäureester $C_{17}H_{11}O_5.C_2H_5$. Beim Erwärmen eines Gemenges von Benzil und Acetondicarbonsäure mit verd. alkoholischem Kali entsteht Anhydroacetonbenzilcarbonsäure $C_{18}H_{14}O_4$. Ebenso entsteht aus Benzil, Acetessigsäureester und C_2H_5ONa das Natriumsalz des Anhydrodibenzilacetessigsäureesters $C_{32}H_{23}O_6.C_2H_5$. Verbindet sich, in Gegenwart von KOH, mit Ketonen, unter Wasseraustritt. So entsteht, beim Versetzen eines Gemenges aus Benzil und überschüssigem Aceton mit wenig koncentrirter Kalilauge, Acetonbenzil $C_{17}H_{16}O_3$; nimmt man überschüssige Kalilauge, so resultirt hierbei Diphenylcyclopentenolon $C_{17}H_{14}O_2$. Bei Anwendung von überschüssigem Benzil resultirt Dehydracetondibenzil. Benzil und Nitrile s. S. 297.

Benzilbenzoïn $C_{42}H_{32}O_6 = 2C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$. *B.* Stellt man die Lösung von 16 g Benzil in 200 ccm wasserhaltigem Aether an die Sonne, so wird nach 3—4 Tagen fast die Hälfte desselben in Benzilbenzoïn umgewandelt. Gleichzeitig entsteht viel Aldehyd, sowie etwas Benzoësäure und Benzilsäure (KLINGER, *B.* 19, 1866). — Krystallpulver. Schmilzt bei 134—135°, dabei in Benzil und Benzoïn zerfallend. Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol oder Benzol, in Benzil und Benzoïn. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, im Wasserstoffstrome, entstehen glatt Benzoïn und Benzilsäure.

m-Dichlorbenzil $C_{14}H_8Cl_2O_2 = C_6H_4Cl.CO.CO.C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von m-Dichlorbenzoïn mit konc. HNO_3 (KLIMONT, *Dissert.*). — Nadeln. Schmelzp.: 121—122°.

Nitrobenzil $C_{14}H_9(NO_2)O_2$. a. o-Nitrobenzil. *B.* Beim Eintröpfeln von CrO_3 (entsprechend 2 At. Sauerstoff), gelöst in Eisessig, in eine siedende Lösung von (1 Mol.) o-Nitrodesoxybenzoïn in Eisessig (LIST, *B.* 26, 2453). — Gelbe Nadeln mit schwach grünem Reflex (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und Benzol.

Oxime $C_{14}H_{10}N_2O_4$. a. α-Oxim $NO_2.C_6H_4.C(:N.OH).CO.C_6H_5$. *B.* Bei 2stündigem Kochen einer Lösung von (1 Mol.) o-Nitrobenzil mit (3 Mol.) $NH_3O.HCl$ und einem Tropfen HCl (LIST). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 185°. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen Benzoësäure, Salicylsäure und $NaNO_2$.

b. β-Oxim $NO_2.C_6H_4.CO.C(:N.OH).C_6H_5$. *B.* Wurde einmal beim Behandeln einer stark alkalischen Lösung von o-Nitrobenzil mit $NH_3O.HCl$ erhalten (LIST). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 265°. Beim Kochen mit Natron entsteht kein $NaNO_2$.

Dioxim $C_{14}H_{11}N_3O_4 = NO_2.C_6H_4.C(:N.OH).C(:N.OH).C_6H_5$. *B.* Bei 2tägigem Erhitzen von 1 Mol. des Monoxims mit 3 Mol. $NH_3O.HCl$ und etwas Alkohol auf 120—130° (LIST). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 244°, unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Alkohol. Löst sich in Natron mit rother Farbe.

b. p-Nitrobenzil. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Desoxybenzoïn mit 8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) oder beim Eintragen von 1 Thl. Benzoïn in (3 Thle.) auf 0° abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Die Lösungen werden mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Aether umkrystallisirt (ZININ, *A. Spl.* 3, 153). — Gelbe Blättchen oder flache Nadeln. Schmelzp.: 141—142° (HAUSMANN, *B.* 23, 532). Destillirt nicht unzersetzt. Löslich in 30 Thln. kochenden Alkohols (von 85%), leichter löslich in Aether und $CHCl_3$. Zerfällt, durch heifse, alkoholische Kalilösung, in Azobenzoësäure und Oxybenzoësäure: $C_{14}H_9(NO_2)O_2 + 2KHO = C_7H_4NO_2.K + C_7H_5KO_3 + H_2O$. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Aminodesoxybenzoïn $C_{14}H_{11}(NH_2)O$ über.

Dinitrobenzil $C_{14}H_8(NO_2)_2O_2$. *B.* Beim Kochen von Benzil mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei isomere Dinitrobenzile, die sich nicht durch fraktionnirte Krystallisation trennen lassen. Man fällt die Lösung mit Wasser und löst den Niederschlag in Alkohol. Beim Erkalten scheiden sich moosartige Krystalle aus, die, nach mehrwöchentlichem Stehen unter Benzol + Alkohol, in ein Gemenge blätteriger und oktaëdrischer Krystalle übergehen. Die Krystalle werden durch Auslesen getrennt (ZAGUMENNY, *Ж.* 4, 278).

Die oktaëdrischen Krystalle schmelzen bei 131°. Sie lösen sich in 41 Thln. kochendem und in 137 Thln. kaltem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt wieder das moosartige Gemenge.

Die blätterigen Krystalle schmelzen bei 147°. Sie lösen sich in 52,5 Thln. kochendem und in 290 Thln. kaltem Alkohol. Aus der Lösung scheiden sich die Blätter völlig unverändert aus.

Isodinitrobenzil. *B.* Bei der Oxydation von α- oder γ-Dinitrodesoxybenzoïn mit CrO_3 und Essigsäure (GOLUBEW, *Ж.* 13, 29). — Grofse, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter schwacher Bräunung bei 205°. Löslich in 2389,8 Thln. kalten und in 119,4 Thln. kochenden Alkohols (von 95%); unlöslich in Wasser und Aether; ziemlich leicht löslich in kochendem Benzol oder Eisessig. Färbt sich am Lichte grünlich. Wird durch Sn + HCl in Diiminotolan $C_{15}H_{10}N_2$ (s. u.) umgewandelt.

Diiminotolan (?) $C_{14}H_{10}N_2 = \begin{matrix} C.C_6H_4.NH \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ C.C_6H_4.NH \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Behandeln einer Lösung von (1 Thl.) reinem Isodinitrobenzil in 25 Thln. Alkohol (von 90%) mit Zinn und (10 Thln.) alkoholischer Salzsäure (GOLUBEW, *Ж.* 16, 577). Man unterstützt die Reaktion zuletzt durch Kochen und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag, nach dem Waschen mit kaltem Alkohol, aus heifsem Alkohol (von 95%) um. — Dünne, rhombische Tafeln. Sublimirt bei 250°, ohne vorher zu schmelzen. Schmilzt gegen 380°. 1 Thl. löst sich in 1321 Thln kaltem Alkohol (von 95%) und in 269,5 Thln. siedendem Alkohol; die Lösung fluorescirt violett. 1 Thl. löst sich in 821 Thln. siedendem Eisessig; fast gar nicht in kaltem. Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischem Kali. Wird von koncentrirter Salzsäure nicht angegriffen. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Dibenzoylderivat $C_{28}H_{18}N_2O_2 = C_{14}H_8(N.C_7H_5O)_2$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Diiminotolan $C_{14}H_{10}N_2$ mit Benzoylchlorid (GOLUBEW, *Ж.* 16, 581). Man wäscht das Produkt erst mit Sodalösung, dann, nach dem Trocknen, mit Alkohol und krystallisirt es aus Toluol um. — Blassgelbliche Nadeln (aus 1 Vol. Toluol + 3 Vol. Alkohol von 90%). Schmelzp.: 239,5—240,5°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Benzol, sehr schwer in Alkohol. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift.

Verbindung mit Benzol $C_{28}H_{18}N_2O_2 + C_6H_6$. *D.* Man löst 1 Thl. des Dibenzoylderivates in 100 Thln. kochendem Benzol und fügt 2 Vol. heifsen Alkohol (von 90%), unter Rühren, hinzu (G.). — Nadeln. Verliert an der Luft alles Benzol.

Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O$. *B.* Man löst Benzil in genügend Alkohol, fügt überschüssige, wasserfreie Blausäure hinzu und sättigt, bei 0°, mit Salzsäuregas. Das Gemisch bleibt einige Wochen stehen, wird dann mit Wasser vermischt und in Schalen an die Luft gestellt. Die ausgeschiedene, zähe Masse kocht man mit Sodalösung aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um (JAPP, MILLER, *Soc.* 51, 30). — Glänzende, blassgelbe Tafeln oder flache Nadeln. Schmelzp.: 196—197°. Schwer löslich in kochendem Wasser und Benzol, leicht in kochendem Alkohol. Löst sich in warmer, koncentrirter Salzsäure; wird durch diese Säure bei 170° nicht verändert. Auch Kalilauge ist ohne Wirkung.

Säure $C_{16}H_{13}NO_4 = C_6H_5.C(OH,CN).C(C_6H_5.OH).CO_2H$ (?). *B.* Man versetzt eine Lösung von Benzil in Alkohol mit überschüssiger, wasserfreier Blausäure, sättigt das Gemisch mit Salzsäuregas und lässt sehr lange stehen (JAPP, MILLER, *Soc.* 51, 31). — Prismen (aus Wasser), Schmelzp.: 196°. Löslich in Soda.

Benzildihydrocyanid $C_{14}H_{10}O_2.(CNH)_2$ — s. Diphenylweinsäure $C_{16}H_{14}O_6$ Bd. II, S. 2022.

Aethyldibenzil $C_{30}H_{24}O_4$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Erhitzen von Benzil (JENA, *A.* 155, 79), Benzoïn (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 336) oder Acetylbenzoïn (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 92) mit alkoholischer Kalilauge. $2C_{14}H_{10}O_2$ (Benzil) $+ C_2H_5.OH = C_{30}H_{24}O_4 + H_2O$. — *D.* Man trägt 200 g feingepulvertes Benzil in eine Lösung von 10 g KHO in $2^1/_2$ l Alkohol ein, schüttelt gut um und lässt 14 Tage lang bei Luftabschluss stehen. Das ausgeschiedene Pulver wird mit Aether gewaschen und dann aus Benzol und hierauf aus Alkohol umkrystallisirt (OWENS, JAPP, *B.* 18, 175). — Krystallisirt, aus Alkohol, in kleinen, glänzenden, alkoholhaltigen Krystallen $C_{30}H_{24}O_4.C_2H_6O$, die erst bei 120° allmählich allen Alkohol verlieren. Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol. Benzol in mikroskopischen Platten, die an der Luft verwittern. Schmelzp.: 200°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert mit Salpetersäure kein Benzil.

Acetyläthyldibenzil $C_{32}H_{28}O_5 = C_{30}H_{25}(C_2H_3O)O_4$. *B.* Aus Aethyldibenzil und Acetylchlorid (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 337). — Krystalle. Schmelzp.: 145°. Ist nach OWENS und JAPP (*B.* 18, 177) eine Essigsäureverbindung des Aethyldibenzoïns.

Verbindung $C_{31}H_{28}O_4$. *B.* Man trägt 10 g Benzil in die Lösung von 2 g KOH in 100 ccm Isopropylalkohol ein und lässt, bei Luftabschluss, einige Monate stehen (JAPP, RASCHEN, *Soc.* 49, 832). Man wäscht die ausgeschiedenen Krystalle erst mit Aether, dann mit Wasser und krystallisirt sie aus Alkohol um. — Glänzende, rhomboëdrische Krystalle. Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, bei 147—148°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Ammoniakderivate des Benzils (LAURENT, *J. pr.* 35, 461). Beim Einleiten von NH_3 in eine warme, alkoholische Benzillösung entstehen Imabenzil, Benzilam und Benzilimid (LAURENT). Beim Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, auf 100° entstehen Benzilam und Benzilimid. Erhitzt man auf 130°, so wird zunächst Benzilimid gebildet, hierauf Benzilam und, bei längerem Erhitzen, Lophin. Mit Ammoniak von 30% entsteht, in der Kälte, wesentlich Imabenzil (HENIUS, *A.* 228, 342).

a. **Imabenzil** $C_{35}H_{28}N_2O_3$. *B.* S. oben (LAURENT). Entsteht, neben wenig Benzilimid und Benzilam, beim Stehen von überschüssigem, 30 procentigem Ammoniak mit einer alkoholischen Benzillösung (HENIUS, *A.* 228, 343). $3C_{14}H_{10}N_2 + 2NH_3 = C_{35}H_{28}N_2O_3 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) $+ H_2O$ (JAPP, WYNNE, *Soc.* 49, 477). Man krystallisirt das Imabenzil aus Holzgeist um. — Glänzende, orthorhombische (FLETCHER, *Soc.* 49, 476) Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 194°, dabei in Bittermandelöl, Benzilimid und Benzilam zerfallend. Unlöslich in Aether und kaltem Alkohol. Leicht löslich, unter Zersetzung, in heifser Essigsäure. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch. Bittermandelöl, Benzoësäure und Benzilimid. Beim Erhitzen für sich werden Bittermandelöl, Benzilimid, Benzilam und Lophin (?) gebildet. Beim Kochen mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid entstehen Benzilimid, Benzilam und Benzil. Aehnlich wirken alkoholisches Kali und alkoholisches Ammoniak; bei längerer Einwirkung von Letzterem entsteht aber Lophin. Zerfällt, beim Kochen von verdünnter H_2SO_4, in NH_3, Benzil und Benzilimid. $C_{35}H_{28}N_2O_3 + H_2O = NH_3 + C_{14}H_{10}O_2 + C_{21}H_{17}NO_2$. Vitriolöl bewirkt Spaltung in NH_3, Benzoësäure, Bittermandelöl und Benzilam. $C_{35}H_{28}N_2O_3 + H_2O = NH_3 + C_7H_6O_2 + C_7H_6O + C_{21}H_{15}NO$. Beim Lösen in kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) entstehen zwei Nitrokörper, von denen der eine beï 275—280° schmilzt (H.).

b. **Benzilimid** $C_{21}H_{17}NO_2 = {C_6H_5.C.O \atop C_6H_5.\ddot{C}.NH} \Big\rangle C(OH).C_6H_5$ (?). *B.* Aus Benzil und NH_3; bei vorsichtigem Behandeln von Imabenzil mit alkoholischem Kali (LAURENT). — *D.* Man erhitzt Benzil mit alkoholischem Ammoniak 3 Stunden lang auf 100° (HENIUS, *A.* 228, 348). — Asbestartige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 137—139°. Wird von Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt. Unzersetzt löslich in heifsem Eisessig. Wird, beim Erwärmen von Vitriolöl oder bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid, in Benzilam übergeführt.

5,6-Dihydro-2,3-Diphenylpiazin, Diphenyldihydropyrazin $C_{16}H_{14}N_2 = {C_6H_5.C:N.CH_2 \atop C_6H_5.\dot{C}:N.\dot{C}H_2}$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Kochen von Benzil mit Aethylendiamin und Alkohol (MASON, *B.* 20, 268). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—161°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Unlöslich in koncentrirten Mineralsäuren, zerfällt aber, beim Erwärmen mit ihnen, in Benzil und Aethylendiamin. Zerfällt, bei der Destillation, in Wasserstoff und Diphenylpiazin $C_{16}H_{12}N_2$. Nimmt direkt 2 Mol. HCN auf. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen 2,3 Diphenylpiazin und Tetraphenyldipiazin $C_{32}H_{20}N_4$. Beim Kochen mit alkoholischem KCN entsteht das Amid der 2,3-Diphenylpiazincarbonsäure.

Dihydrocyanid $C_{18}H_{16}N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5.CH.N(CN).CH_2 \\ C_6H_5.\dot{C}H.N(CN).\dot{C}H_2 \end{array}$. *B.* 10 g 5,6-Dihydro-2,3-Diphenylpiazin, 6 g HCN und 100 ccm Alkohol werden zum Kochen erhitzt und dann 6 g Eisessig zugetröpfelt (MASON, DRYFOOS, *Soc.* 63, 1296). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203—204°. Schwer löslich in Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Diphenylpiazin.

1,4-Dihydro-2,3-Diphenylpiazin $C_{16}H_{14}N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.C.NH.CH \\ C_6H_5.\ddot{C}.NH.\ddot{C}H \end{array}$. *B.* Durch Aufkochen von 5,6-Dihydro-2,3-Diphenylpiazin (s. S. 283) bei 25 mm (MASON, DRYFOOS, *Soc.* 63, 1293). — Oxydirt sich rasch zu Diphenylpiazin. — $(C_{16}H_{14}N_2)_3 + (PtCl_4)_2 + H_2O$ (?). Tafeln.

Diacetylderivat $C_{20}H_{18}N_2O_2 = C_{16}H_{12}N_2(C_2H_3O)_2$. Prismen. Schmelzp.: 132—133° (M., DR.). Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether. Wird von verd. HCl bei 120° zerlegt in Benzil, Essigsäure und Aethylendiamin.

Dibenzoylderivat $C_{30}H_{22}N_2O_2 = C_{16}H_{12}N_2(C_7H_5O)_2$. Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189° (M., DR.). Unlöslich in Aether.

Methyldihydrodiphenylpiazin $C_{17}H_{16}N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.C:N.CH.CH_3 \\ C_6H_5.\dot{C}:N.\dot{C}H_2 \end{array}$. *B.* Beim Eintragen von Propylendiamin in eine kochende alkoholische Lösung von Benzil (STRACHE, *B.* 21, 2663). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111—112°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, in $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Aether, ziemlich schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Löst sich mit rother Farbe in Vitriolöl; auf Zusatz von Wasser fällt Benzil heraus.

Benzilmonoguanyl $C_{15}H_{13}N_3O = C_6H_5.CO.C(C_6H_5).N.C(NH).NH_2$. *B.* Beim Erwärmen der Lösungen von (1 Mol.) Benzil und (1 Mol.) Guanidin(carbonat) (WENSE, *B.* 19, 762). $C_{14}H_{10}O_2 + CH_5N_3 = C_{15}H_{13}N_3O + H_2O$. — Oblonge Blätter (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300° (MICHAEL, *J. pr.* [2] 49, 43). Ziemlich löslich in heifsem Alkohol. Unlöslich in Wasser.

Benzildiguanyl $C_{16}H_6N_6$. *B.* Aus Benzil und 2 Mol. Guanidin (WENSE, *B.* 19, 763). — Krystallkörner. Reagirt alkalisch. Zieht CO_2 an. — $C_{16}H_{16}N_6.2HCl.PtCl_4$. Kleine Würfel oder Blätter.

Anilbenzil $C_{20}H_{15}NO = C_6H_5.CO.C(N.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzil mit überschüssigem Anilin, im Rohr, (VOIGT *J. pr.* [2] 34, 24) auf 130° (BANDROWSKI, *M.* 9, 687). — Gelbe, trikline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, Aceton und Benzol. Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 tritt theilweise Zerlegung, unter Abspaltung von Anilin, ein. Wird durch Vitriolöl blutroth gefärbt und allmählich gelöst.

Benzildianil $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_5.C(:N.C_6H_5).C(:N.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 200° von Benzil mit Anilin und P_2O_5 (SIEGFELD, *B.* 25, 2601). — Glänzende, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 141—142°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in $CHCl_3$. Wird durch Säuren leicht in seine Komponenten zerlegt (LACHOWICZ, *M.* 14, 284).

Tolilbenzil $C_{21}H_{17}NO = C_6H_5.CO.C(N.[C_6H_4.CH_3]).C_6H_5$. a. o-Derivat. *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle o-Toluidin und Benzil auf 160° (BANDROWSKI, *M.* 9, 688). Nach KULISCH (*M.* 16, 352) gelingt die Darstellung dieses Körpers nur durch Kochen von Benzil mit o-Toluidin, Alkohol und einigen Tropfen Kalilauge (von 10%). — Grofse goldgelbe, trimetrische (PELIKAN, *M.* 16, 353) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 104°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Oxim $C_{21}H_{18}N_2O = C_6H_5.C(N.OH).C(N.C_7H_7).C_6H_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178—180° (KULISCH, *M.* 16, 354).

b. p-Derivat. *B.* Entsteht, neben p-Ditolilbenzil, bei einstündigem Erhitzen gleicher Moleküle Benzil und p-Toluidin auf 130° (BANDROWSKI, *M.* 9, 690). — Lange, gelbe Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117°.

Benzilanil-p-Tolil $C_{27}H_{22}N_2 = C_6H_5.C(N.C_6H_5).C(N.C_6H_4.CH_3).C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Anilbenzoïn mit p-Toluidin oder von p-Tolilbenzoïn mit Anilin, an der Luft, auf 180° (LACHOWICZ, *M.* 14, 287). — Gelbe, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Benzol. Beim Kochen mit $NH_3O.HCl$ (+ Alkohol) entsteht das Derivat $C_6H_5.C(N.OH).C(N.C_7H_7).C_6H_5$.

p-Ditolilbenzil $C_{28}H_{24}N_2 = C_6H_5.C(N.C_6H_4.CH_3).C(N.C_6H_4.CH_3).C_6H_5$. *B.* S. p-Tolilbenzil (BANDROWSKI, *M.* 9, 691). Findet sich in der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des p-Tolilbenzils. Entsteht auch beim Erhitzen von p-Tolilbenzoïn mit

p-Toluidin auf 180°, an der Luft (LACHOWICZ, *M.* 14, 289). — Hellgelbe, trikline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Beim Stehen, in alkoholischer Lösung, mit $NH_3O.HCl$ entsteht p-Tolilbenziloxim.

α-Naphtylbenzil $C_{24}H_{17}NO = C_6H_5.CO.C(N.C_{10}H_7).C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Di-α-Naphtylbenzil, bei 4stündigem Erhitzen auf 160° von (1 Mol) Benzil mit (2 Mol.) α-Naphtylamin (BANDROWSKI, *M.* 9, 691). Man fällt mit Aether und behandelt den Niederschlag mit siedendem Alkohol, wobei Dinaphtylbenzil ungelöst bleibt. — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol) oder grofse Rhomben (aus Aether). Schmelzp.: 138—139°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leichter in Aether, sehr leicht in Benzol.

Di-α-Naphtylbenzil $C_{34}H_{24}N_2 = C_6H_5.C(N.C_{10}H_7).C(N.C_{10}H_7).C_6H_5$. *B.* S. α-Naphtylbenzil (BANDROWSKI, *M.* 9, 692). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 218—219°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Aether und Ligroïn, sehr leicht in Benzol.

Tolanharnstoff, Diphenylacetylendiureïn $C_{16}H_{14}N_4O_2 = C_6H_5.C\left\langle{NH.CO.NH \atop NH.CO.NH}\right\rangle C.C_6H_5$. *B.* Bei $^1/_4$stündigem Erhitzen auf 220° von 1 Thl. Benzil mit 3 Thln. Harnstoff (ANGELI, *G.* 19, 563). Bei 3stündigem Erhitzen auf 170—175° von 5 g Benzil mit 2.9 g Harnstoff und Alkohol (ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* 261, 133). — Seideglänzende Nädelchen. Zersetzt sich oberhalb 310°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in kaltem Eisessig. Mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht bei 140° ein Diacetylderivat, bei 240° aber die Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O$.

Diacetylderivat $C_{20}H_{18}N_4O_4 = C_{16}H_{12}N_4O_2(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus 1 Thl. der Verbindung $C_{16}H_{14}N_4O_2$, 2 Thln. Natriumacetat und 10 Thln. Essigsäureanhydrid bei 140° (ANGELI). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt bei 266° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Essigäther mit violetter Fluorescenz.

Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O = CO\left\langle{NH.C.C_6H_5 \atop NH.\ddot{C}.C_6H_5}\right.$. *B.* Beim 8stündigem Erhitzen auf 240° von 1 g Diphenylacetylendiureïn mit 2 g Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid (ANGELI, *G.* 19, 566). — Nadeln (aus Essigäther + Eisessig). Schmilzt nicht bei 310°. Unlöslich in Benzol, wenig löslich in Essigäther, die Lösung fluorescirt violett.

Tolanthioharnstoff $C_{16}H_{14}N_4S_2$. *B.* Aus Benzil und Thioharnstoff bei 145° (ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* 261, 134). — Zersetzt sich bei 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{35}H_{24}N_4O = CH_3O.C_6H(N_2.C_{14}H_{10})_2$. *B.* Aus Benzil und 2,6-Dinitro-1,3-Diamino-4-Anisol (NIETZKI, KURTENACKER, *B.* 25, 283). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 242°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in heifsem Eisessig.

Verbindungen $C_{29}H_{26}N_2O_2 = C_2H_5O.C_6H_3\left\langle{N\text{———}C.C_6H_5 \atop N(C_6H_4.CH_3,OH):\dot{C}.C_6H_5}\right.$. a. m-Tolylderivat ($C_2H_5O:N.C_7H_7,OH:N = 1:3:4$). *B.* Beim Kochen des entsprechenden Phenoläthers $NH(C_7H_7).C_6H_3(NH_2).OC_2H_5$ mit Benzil und Alkohol (JACOBSON, *A.* 287, 171). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

b. p-Tolylderivat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—146° (J., *A.* 287, 178). Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn.

Verbindung $C_2H_5O.C_6H_2(CH_3)\left\langle{N\text{———}C.C_6H_5 \atop N(C_6H_5,OH):\dot{C}.C_6H_5}\right.$. ($CH_3:OC_2H_5:N.C_6H_5:N = 1:2:4:5$.) *B.* Durch Kochen des entsprechenden Kresoläthers $NH(C_6H_5).C_6H_2(CH_3,NH_2).OC_2H_5$ mit Benzil und Alkohol (JACOBSEN, *A.* 287, 150). — Glänzende, citronengelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Sehr leicht löslich in Aether.

Verbindungen $C_{30}H_{28}N_2O_2 = C_2H_5O.C_6H_2(CH_3)\left\langle{N\text{———}C.C_6H_5 \atop N(C_6H_4.CH_3,OH).\dot{C}.C_6H_5}\right.$.

a. o-Tolylderivat ($CH_3:OC_2H_5:N.C_7H_7:N = 1:2:4:5$). Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153° (JACOBSON, *A.* 287, 191).

b. m-Tolylderivat. Kanariengelbe Stäbchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137,5 bis 140° (JACOBSON, *A.* 287, 197). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

c. p-Tolyl-p-Kresolderivat. Kanariengelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 178—179° (J., *A.* 287, 210). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

Diäthoxyldiphenylchinoxalin $C_{24}H_{22}N_2O_2 = (C_2H_5O)_2.C_6H_2\left\langle{N.C.C_6H_5 \atop N.\ddot{C}.C_6H_5}\right.$. *B.* Beim Eintragen einer heifsen alkoholischen Lösung von Benzil in eine Lösung von 2,3-Diaminohydrochinondiäthylätherhydrochlorid und etwas Natriumacetat in Alkohol (NIETZKI, RECHBERG, *B*, 23, 1212). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°.

Derivat des Diaminoapions $C_{23}H_{18}N_2O_4 = C_9H_8O_4\left\langle\begin{matrix}N.C.C_6H_5\\N.\ddot{C}.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) Diaminoapion in Eisessig mit einer Lösung von (1 Mol.) Benzil in Eisessig (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 2291). — Nadeln aus Alkohol). Schmelzp.: 222°. Die Lösung in Vitriolöl ist intensiv rothviolett.

Diphenylchinoxalin-m-Carbonsäure $C_{21}H_{14}N_2O_2 = \begin{matrix}C_6H_5.C:N\\C_6H_5.\dot{C}:N\end{matrix}\rangle C_6H_3.CO_2H$. *B.* Aus 3,4-Diaminobenzoësäure und Benzil, beide gelöst in heifsem Eisessig (ZEHRA, *B.* 23, 3627). — Gelbliche Plättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 288°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether und Benzol. — $Ba(C_{21}H_{13}N_2O_2)_2 + 3H_2O$. Nädelchen. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

Aethylester $C_{23}H_{18}N_2O_2 = C_{21}H_{13}N_2O_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. (ZEHRA, *B.* 23, 3628). Ziemlich leicht löslich in Aether und Benzol, leicht in heifsem Alkohol.

Verbindungen von Benzil, Aldehyden und Ammoniak. **Tetraphenylglykosin** $C_{30}H_{22}N_4 = \begin{matrix}C_6H_5.C.NH\\C_6H_5.\ddot{C}.\ N\end{matrix}\rangle C.C\left\langle\begin{matrix}NH.C.C_6H_5\\N\ .\ddot{C}.C_6H_5\end{matrix}\right.$ (?). *B.* Beim Einleiten von NH_3 in eine 40° warme, alkoholische Lösung von Benzil und Glyoxal (JAPP, CLEMINSHAW, *Soc.* 51, 553). Man filtrirt nach 12 Stunden ab und wäscht den Niederschlag mit warmer, verdünnter Salzsäure. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Eisessig; die Lösungen fluoresciren blau.

Benzil, Zimmtaldehyd und NH_3. a. **Dibenzoyldicinnylendiamin** $C_{32}H_{28}N_2O_2 = \begin{matrix}C_6H_5.CH:CH.CH.NH.CO.C_6H_5\\C_6H_0.CH:CH.\dot{C}H.NH.CO.C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Man sättigt eine 40° warme, alkoholische Lösung von 100 g Benzil und 63 g Zimmtaldehyd mit Ammoniakgas (JAPP, WYNNE, *Soc.* 49, 468). Hierbei fällt Dibenzoyldicinnylendiamin aus, das man noch warm abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich, beim Stehen, Cinnimabenzil ab. — Mikroskopische Prismen. Schmelzpunkt: 264°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heifsem Phenol. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150°, Benzoësäure und Benzenyldicinnylendiamin.

Benzenyldicinnylendiamin $C_{25}H_{22}N_2 = \begin{matrix}C_6H_5.CH:CH.CH.NH\\C_6H_5.CH:CH.\dot{C}H\ .\ N\end{matrix}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 150° von Dibenzoyldicinnylendiamin mit einer 10procentigen Lösung von KOH in Holzgeist (JAPP, WYNNE, *Soc.* 49, 469). Man verdunstet das Produkt, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt das Ungelöste aus Benzol um. $C_{32}H_{28}N_2O_2 = C_{25}H_{22}N_2 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 207°. — $(C_{25}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe, seideglänzende Nadeln.

b. **Cinnimabenzil** $C_{37}H_{30}N_2O_3$. *B.* Siehe Dibenzoyldicinnylendiamin (JAPP, WYNNE, *Soc.* 49, 470). $2C_{14}H_{10}O_2 + C_9H_8O + 2NH_3 = C_{37}H_{30}N_2O_3 + 2H_2O$. — Nadeln und kurze Prismen. Schmelzp.: 188°. Löslich in kochendem Alkohol und in kochendem Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Benzoësäure und Cinnidimabenzil. Wird, durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Benzilimid $C_{21}H_{17}NO_2$, Benzoësäure, Zimmtaldehyd und NH_3 gespalten.

Cinnidimabenzil $C_{30}H_{26}N_2O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cinnimabenzil mit einer 10procentigen Lösung von KOH in Holzgeist auf 100° (JAPP, WYNNE, *Soc.* 49, 471). $C_{37}H_{30}N_2O_3 + H_2O = C_{30}H_{26}N_2O_2 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). — Krystallpulver. Schmelzp.: 283°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in heifsem Phenol.

Dihydroxystilbendiamin $C_{14}H_{16}N_2O_2 = \begin{matrix}OH.C_6H_4.CH.NH_2\\OH.C_6H_4.\dot{C}H.NH_2\end{matrix}$. *B.* Bei fünfstündigem Erhitzen von Dibenzoyldihydroxystilbendiamin (s. u.) mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. rauchender Salzsäure, 2 Vol. Wasser) auf 210° (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 675). Man fällt die filtrirte Lösung mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Benzol um. Lässt sich leichter darstellen durch Erhitzen von Diacetyldiacetoxystilbendiamin (s. u.) mit koncentrirter Salzsäure, im Rohr, auf 120° (J., H., *Soc.* 45, 682). — Kleine, glänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 180,5°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in heifsem Benzol. Liefert mit Essigsäureanhydrid, in der Kälte, Diacetyldihydroxystilbendiamin und bei 150° das Tetracetylderivat $C_{22}H_{24}N_2O_6$. — $C_{14}H_{16}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$. Grofse, orangefarbene, durchsichtige Tafel. — Das Pikrat ist ein mikrokrystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Diacetyldihydroxystilbendiamin $C_{18}H_{20}N_2O_4 = \begin{matrix}OH.C_6H_4.CH.NH.C_2H_3O\\OH.C_6H_4.\dot{C}H.NH.C_2H_3O\end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von 8 g Diacetyldiacetoxystilbendiamin (s. u.) mit 15 g KOH und 75 g

Wasser (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 680). Man fällt die Lösung mit HCl, kocht den Niederschlag mit Alkohol aus, löst ihn in kochendem Phenol und fällt mit Alkohol. — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in kochendem Akohol.

Diacetyldiacetoxystilbendiamin $C_{22}H_{24}N_2O_6 = \frac{C_2H_3O_2.C_6H_4.CH.NH.C_2H_3O}{C_2H_3O_2.C_6H_4.CH.NH.C_2H_3O}$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Dibenzoyldihydroxystilbendiamin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 679). — Krystallisirt aus Alkohol, mit 1 Mol. Alkohol, in dünnen Prismen. Schmelzp.: 216—219°. Leicht löslich in heifsem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, erst Diacetyldihydroxystilbendiamin und dann Dihydroxystilbendiamin.

Dibenzoyldihydroxystilbendiamin $C_{28}H_{24}N_2O_4 = \frac{OH.C_6H_4.CH.NH.C_7H_5O}{OH.C_6H_4.CH.NH.C_7H_5O}$. Scheidet sich aus beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung gleicher Gewichtstheile Benzil und Salicylaldehyd in warmem Alkohol (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 673). $2C_7H_6O_2 + C_{14}H_{10}O_2 + 3NH_3 = C_{28}H_{24}N_2O_4 + 2H_2O$. Man kocht den gebildeten Niederschlag mit Alkohol aus. — Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Bräunt sich gegen 260° und schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig u. s. w.; ziemlich löslich in kochendem Phenol. Wird durch Kochen mit Natronlauge schwer verseift, leichter durch Erhitzen mit verdünnter HCl auf 210°.

Dibenzoyldiacetoxystilbendiamin $C_{42}H_{32}N_2O_6 = \frac{C_2H_3O_2.C_6H_4.CH.NH.C_7H_5O}{C_2H_3O_2.C_6H_4.CH.NH.C_7H_5O}$. *B.* Bei sechsstündigem Kochen von 1 Thl. Dibenzoyldihydroxystilbendiamin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 678). — Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 225—227°. Wenig löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Kalilauge, in Essigsäure und Dibenzoyldihydroxystilbendiamin.

Dibenzoyldibenzoxystilbendiamin $C_{42}H_{32}N_2O_6 = \frac{C_7H_5O_2.C_6H_4.CH.NH.C_7H_5O}{C_7H_5O_2.C_6H_4.CH.NH.C_7H_5O}$. *B.* Beim Erhitzen von Dibenzoyldihydroxystilbendiamin mit Benzoësäureanhydrid (JAPP, HOOKER, *Soc.* 45, 682). — Mikroskopische Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 246—248°. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, Dibenzoyldihydroxystilbendiamin.

Hydrazinderivate des Benzils. **Phenylbenzoylhydrazimethylen** $C_{14}H_{12}N_2O = C_6H_5.C(CO.C_6H_5)\langle{}^{NH}_{NH}$. *B.* Beim Aufkochen von 20 g Benzil, gelöst in ganz wenig heifsem Alkohol, mit 6 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 176). — Schuppen. Schmilzt bei 151° unter Stickstoffentwickelung. Schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Zerfällt, beim Destilliren, glatt in Stickstoff und Phenylbenzylketon. Liefert ein Diacetylderivat. Verbindet sich mit Benzaldehyd. Wird von HgO zu Phenylbenzoylazomethylen $C_{14}H_{10}N_2O$ oxydirt. Liefert ein Silbersalz.

Phenylbenzoylazomethylen, Ketazodiphenylketon $C_{14}H_{10}N_2O = C_6H_5.CO.C(C_6H_5)\langle{}^{N}_{N}$. *B.* Beim Schütteln einer kalten Benzollösung von Phenylbenzoylhydrazimethylen mit HgO (CURTIUS, *B.* 22, 2162; CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 182). — Grofse, ziegelrothe, glänzende, durchsichtige Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 63° unter Gasentwickelung und verpufft bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Brom erzeugt Dibromdesoxybenzoïn $C_6H_5.CBr_2.CO.C_6H_5$. Mit HCl-Gas entsteht Chlordesoxybenzoïn. Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Desoxybenzoïn reducirt.

Benzoylisobenzalazin $C_{21}H_{16}N_2O = C_6H_5.C(C_7H_5O)\langle{}^{N}_{N}\rangle CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen auf 100° von 1 Thl. Benzaldehyd mit 2 Thln. Phenylbenzoylhydrazimethylen (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 178). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 150°; Siedep.: 300° bei 80 mm. Leicht löslich in heifsem Benzol, schwer in heifsem Alkohol. Beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat, im Rohr, entstehen Benzalazin und Diphenylbishydrazimethylen.

2-Diphenylbishydrazimethylen $C_{14}H_{14}N_4 = {}^{NH}_{NH}\rangle C(C_6H_5).C(C_6H_5)\langle{}^{NH}_{NH}$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von 5 g Benzil mit 3 g Hydrazinhydrat und einigen Tropfen Alkohol (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 183). Beim Erhitzen von Bisbenzoylphenylazimethylen mit Hydrazinhydrat auf 130° (CURTIUS, BLUMER, *J. pr.* [2] 52 135). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Zerfällt bei 200° in NH_3, Stickstoff und α-Dibenzylazin $C_{28}H_{24}N_2$. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Wird von Säuren, schon in der Kälte, in N_2H_4 und Benzil zerlegt. Wird von HgO glatt zu Tolan (und Stickstoff) oxydirt.

α-Dibenzilazin, Bisphenylbenzylazimethylen $C_{28}H_{24}N_2 = [C_6H_5.CH_2.C(C_6H_5):N-]_2$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 200° von Diphenylbishydrazimethylen (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 184). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161—162°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in Benzol. Wird durch Kochen mit (Benzol und) HgO nicht verändert. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in N_2H_4 und Phenylbenzylketon.

Benzilphenylhydrazoncarbonsäure $C_{21}H_{16}N_2O_3 = C_6H_5.CO.C(N_2H.C_6H_4.CO_2H).C_6H_5$. a. o-Derivat. *B.* Wie bei der entsprechenden p-Carbonsäure (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1139). — **Schmelzp.: 212°.**

b. p-Derivat. *B.* Bei 2—3stündigem Erwärmen eines mit Alkohol verriebenen Gemenges aus 1 Mol. Benzil und 1 Mol. p-Hydrazinbenzoësäure (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1133). Man fällt die klare Lösung mit Wasser, löst die gefällte Säure in Natron und fällt die filtrirte Lösung durch verd. Essigsäure. — Mikroskopische Prismen (aus verd. Alkohol). **Schmilzt bei 212°, unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.**

Benzilbisphenylhydrazoncarbonsäure $C_{28}H_{22}N_4O_4 = C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_4.CO_2H).C(:N.NH.C_6H_4.CO_2H).C_6H_5$. a. o-Derivat. *B.* Wie bei dem isomeren p-Derivat (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1139). — **Schmilzt oberhalb 320°.**

b. p-Derivat. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen von 1 Mol. Benzil mit 2 Mol. p-Hydrazinobenzoësäure und Alkohol (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1133). — Mikroskopische Prismen (aus Eisessig). **Schmilzt oberhalb 320°. Sehr schwer löslich.**

Diäthylester $C_{32}H_{30}N_4O_4 = C_{28}H_{20}N_4O_4(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben Triphenylosotriazon-p-Carbonsäureäthylester $C_{23}H_{19}N_3O_2$, beim Erhitzen auf 100—140° von Benziloximphenylhydrazon-p-Carbonsäure mit Alkohol und HCl (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1136). Aus Benzilphenylhydrazoncarbonsäure, $NH_3O.HCl$ und Alkohol (A., CL.). Durch Erhitzen von Benzilphenylhydrazoncarbonsäure mit absol. Alkohol und etwas HCl auf 100° (A., CL.). — **Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 229°. Sehr schwer löslich in Alkohol.**

Triphenylosotriazon-p-Carbonsäure $C_{21}H_{15}N_3O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C:N \\ C_6H_5.\dot{C}:N \end{matrix}\!\!>\!N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht, neben Benzilbisphenylhydrazon-p-Carbonsäureester $C_{32}H_{30}N_4O_4$, beim Erhitzen von 1 g Benziloximphenylhydrazon-p-Carbonsäure mit 2 ccm Alkohol und 3 Tropfen konc. HCl auf 100—140° (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1136). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). **Schmelzp.: 258°. Schwer löslich in heifsem Alkohol.**

Aethylester $C_{23}H_{19}N_3O_2 = C_{21}H_{14}N_3O_2.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (AUWERS, CLOS). — **Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Leicht löslich.**

Benzilbenzoylhydrazin $C_{28}H_{22}N_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C:N.NH.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.\dot{C}:N.NH.CO.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 120° von Benzil und Benzhydrazid (STRUVE, *J. pr.* [2] 50, 308). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 206°. Leicht löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Wasser und Aether.

Hydroxylaminderivate des Benzils. **Benziloxim** $C_{14}H_{11}NO_2$. Benzil liefert mit Hydroxylamin zwei isomere Monoxime, und zwar entstehen durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin, bei 0°, gleiche Quantitäten des α- und γ-Derivats, während bei Zimmertemperatur oder durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin vorwiegend das γ-Derivat gebildet wird (V. MEYER, AUWERS, *B.* 22, 540). Beim Erhitzen mit (2 Mol.) Phenylhydrazin auf 120° zerfallen beide Oxime in Benzildiphenylhydrazon und NH_3O (MINUNNI, ORTOLEVA, *G.* 22 [2] 183).

a. α-Derivat $\begin{matrix} C_6H_5.C:N \\ C_6H_5.\dot{C}(OH) \end{matrix}\!\!>\!O = \begin{matrix} N.OH \\ C_6H_5.\ddot{C}.CO.C_6H_5 \end{matrix}$. *D.* Man fügt zu (10 Thln.) Benzil, gelöst in (300 Thln.) Alkohol, eine Lösung, in wenig Wasser, von (3⅓ Thln.) $NH_3O.HCl$ und (4 Thln.) Natron und lässt einige Stunden stehen, bis eine herausgenommene Probe, mit Wasser versetzt, kein Oel mehr abscheidet. Dann giefst man in viel Wasser, filtrirt und lässt das angesäuerte Filtrat in der Kälte stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle behandelt man, nach dem Trocknen, wiederholt mit kleinen Mengen Benzol, wobei nur das γ-Derivat in Lösung geht (MEYER, AUWERS). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus heifsem Alkohol von 30%). Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig, weniger in CS_2 und Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Leicht löslich in verdünnten, unlöslich in koncentrirten Alkalien. Inaktiv. Geht, bei zweistündigem Erhitzen auf 135° oder bei 8stündigem Erhitzen mit absol. Alkohol auf 100°, in das γ-Derivat über. Zerfällt oberhalb 200° in Benzoësäure und Benzonitril (BECKMANN, KÖSTER, *A.* 274, 6). Wird, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 100°, in Benzil und Hydroxylamin gespalten. Liefert, mit Hydroxylamin, α-Benzildioxim. Isoamylnitrit erzeugt Benzil. Mit salzsaurem Zinnchlorür entsteht Aminodesoxybenzoïn $C_6H_5.CO.CH(NH_2).C_6H_5$

(Braun, *B.* 22, 557). Beim Behandeln mit PCl_5 entstehen Benzonitril und Benzoylchlorid. Verbindet sich, in Gegenwart von Essigsäure, mit Anilin. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Natriumamalgam erzeugt Diphenyloxäthylamin.

Methyläther $C_{15}H_{13}NO_2 = C_{14}H_{10}NO_2.CH_3$. *B.* Aus α-Benzilmonoxim mit Natriummethylat, CH_3J und Holzgeist (Dittrich, *B.* 23, 3591). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 62—63°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol. Verbindet sich mit Salzsäure. Geht, beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100°, im Rohr, in γ-Benzilmonoximmethyläther über.

Benzyläther $C_{21}H_{17}NO_2 = C_{14}H_{10}NO_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei einstündigem Kochen einer Lösung von (1 Mol.) α-Benzilmonoxim und (1 Atom) Natrium, gelöst in absol. Alkohol, mit (1 Mol.) Benzylchlorid (Auwers, Dittrich, *B.* 22, 2000). Entsteht, neben wenig β-Benzilmonoximbenzylätheranhydrid, beim Eintröpfeln von (2 Mol.) Natriumäthylat in eine siedende alkoholische Lösung von (1 Mol.) α-Benzilmonoxim und (2 Mol.) Benzylchlorid (A., D.). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroïn und Eisessig, ziemlich leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich nicht mit Salzsäure. Wird, in ätherischer Lösung, durch Salzsäuregas in γ-Benzilmonoximbenzyläther übergeführt. Bei gelindem Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Benzyljodid.

γ-**Benzilmonoximbenzylätheranhydrid** $C_{21}H_{15}NO$. *B.* Beim Erwärmen auf 130° einer alkoholischen Lösung oder beim Stehen einer stark alkalischen Lösung von (1 Mol.) Benzil und (1 Mol.) salzsaurem γ-Benzylhydroxylamin (Auwers, Dittrich, *B.* 22, 2007). Entsteht in sehr geringer Menge beim Eintröpfeln von Natriumäthylat in eine siedende, alkoholische Lösung von α- oder γ-Benzilmonoxim und Benzylchlorid (A., D.). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Verbindet sich mit konc. Salzsäure. Liefert, mit Jodwasserstoffsäure, kein Benzyljodid.

Acetylderivat $C_{16}H_{13}NO_3 = C_{14}H_{10}NO_2.C_2H_3O$. Breite, flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 61—62° (V. Meyer, Auwers). Leicht löslich in Alkohol. Liefert, mit Natron, α-Benzilmonoxim.

Kohlensäureester $C_{29}H_{20}N_2O_5 = [C_6H_5.CO.C(C_6H_5):N.O]_2CO$. *B.* Aus Natrium-α-Benziloxim, vertheilt in Benzol, und $COCl_2$, gelöst in Benzol, bei 0° (Auwers, Siegfeld. *B.* 26, 796). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 122°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

α-**Carbanilidobenziloxim** $C_{21}H_{16}N_2O_3 = \begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.C:N.O.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus α-Benzilmonoxim, gelöst in Benzol und $C_6H_5.N:CO$ (Goldschmidt, *B.* 22, 3111). — Glänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 144°.

Bernsteinsäureester $C_{32}H_{24}N_2O_6 = [C_6H_5.CO.C(C_6H_5):N.O.CO.CH_2—]_2$. *B.* Aus dem trockenen Natriumsalz des α-Benziloxims, vertheilt in Benzol, und Succinylchlorid bei 0° (Auwers, Siegfeld, *B.* 26, 797). — Kleine Prismen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 164°.

b. γ(β-)Derivat $\begin{matrix} C_6H_5.C.CO.C_6H_5 \\ HO.\ddot{N} \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.C.NO \\ C_6H_5.\ddot{C}.OH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.C:N.OH \\ C_6H_5.CO \end{matrix}$. *B.* S. das α-Derivat. Entsteht auch bei 8stündigem Erhitzen des α-Derivats mit absol. Alkohol, im Rohr, auf 100° (M., A.). — *D.* Man digerirt eine Lösung von (1 Mol.) Benzil (in verd. Alkohol) mit (etwas weniger als 1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade, bis eine Probe, auf Zusatz von Wasser, ein in Alkalien nahezu unlösliches Oel abscheidet, giefst dann in Wasser, übersättigt mit Alkali, filtrirt und säuert das Filtrat an. Man läfst das ausgeschiedene Oel erstarren und krystallisirt es aus Benzol um (V. Meyer, Auwers). — Krystallisirt aus Benzol, mit 1/2 Mol. Benzol, in glänzenden Prismen oder Nadeln und schmilzt bei 70°. Die Krystalle verlieren an der Luft rasch das Benzol und schmelzen dann bei 113—114°. Inaktiv. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Wird von konc. Salzsäure bei 100° in Benzil und Hydroxylamin gespalten. Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin β-Benzildioxim und γ-Benzildioxim. PCl_5 erzeugt Benzoylameisensäureanilid, neben Benzoylchlorid, Anilin u. s. w. Liefert, mit Natriumamalgam, dasselbe Diphenyloxäthoxylamin wie das α-Derivat. Isoamylnitrit erzeugt Benzil. Mit Vitriolöl entsteht Sulfanilsäure. Verbindet sich, bei 30—40°, nicht mit Phenylhydrazin, bei 100° entsteht Benzildiphenylhydrazon. Verbindet sich mit Anilin, in Gegenwart von Essigsäure.

Methyläther $C_{15}H_{13}NO_2 = C_{14}H_{10}NO_2.CH_3$. *B.* Aus γ-Benzilmonoxim mit Natriummethylat, CH_3J und Holzgeist (Dittrich, *B.* 23, 3593). Beim Erhitzen von α-Benzilmonoximmethyläther mit konc. Salzsäure, im Rohr, auf 100° (D.). — Flache Prismen (aus

Alkohol). Schmelzp.: 64—65°; Siedep.: 219—220° bei 40 mm. Verbindet sich nicht mit Salzsäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120—130° entstehen Benzil und Benzoësäure.

Benzyläther $C_{21}H_{17}NO_2 = C_{14}H_{10}NO_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei einstündigem Kochen einer Lösung von (1 Mol.) γ-Benzilmonoxim und (1 Atom) Natrium, gelöst in absol. Alkohol, mit (1 Mol.) Benzylchlorid (AUWERS, DITTRICH, *B.* 22, 2000). Entsteht, neben wenig γ-Benzilmonoximbenzylätheranhydrid, beim Eintröpfeln von (2 Mol.) Natriumäthylat in eine siedende alkoholische Lösung von (1 Mol.) γ-Benzilmonoxim und (2 Mol.) Benzylchlorid (A., D.). Aus α-Benzylhydroxylamain und Benzil (A., D.). Bei mehrstündigem Erhitzen von α-Benzilmonoximbenzyläther mit Salzsäure auf 100° oder beim Einleiten von HCl-Gas in eine ätherische Lösung von α-Benzilmonoximbenzyläther (A., D.). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroïn und Eisessig, ziemlich leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, bei 8tägigem Erhitzen mit Salzsäure auf 100°, in Benzoësäure, Benzil, Benzylchlorid, salzsaures Hydroxylamin und NH_4Cl. Mit Jodwasserstoffsäure entsteht kein Benzyljodid. Beim Erhitzen mit α-Benzylhydroxylaminhydrochlorid entsteht α-Benzildioxim-α-Dibenzyläther.

i-Benzilmonoximbenzyläther $C_{21}H_{17}NO_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge, neben γ-Benzilmonoximbenzylätheranhydrid, beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Benzil und (1 Mol.) salzsaurem β-Benzylhydroxylamin mit (etwas mehr als 1 Mol.) Soda (AUWERS, DITTRICH, *B.* 22, 2008). Man trennt die beiden Körper durch Aether. — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Mäfsig löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. Liefert, mit Jodwasserstoffsäure bei 200°, k e i n Benzyljodid. Verbindet sich nicht mit HCl.

Acetylderivat $C_{16}H_{13}NO_3 = C_{14}H_{10}NO_2.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 78—79° (MEYER, AUWERS). Liefert mit Natron γ-Benzilmonoxim.

Kohlensäureester des γ-Benzildioxims $C_{29}H_{20}N_2O_5 = [C_6H_5.CO.C(C_6H_5):N.O]_2CO$. *B.* Wie das entsprechende Derivat des α-Benziloxims (AUWERS, SIEGFELD, *B.* 26, 796). — Glänzende Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 163°. Verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Derivat des α-Benziloxims.

Bernsteinsäureester $C_{32}H_{24}N_2O_6 = [C_6H_5.CO.C(C_6H_5):N.O.CO.CH_2—]_2$. Kleine Prismen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 195° (AUWERS, SIEGFELD, *B.* 26, 797). Schwer löslich in Benzol.

γ-Carbanilidobenziloxim $C_{21}H_{16}N_2O_3 = C_6H_5.CO.C(C_6H_5):N.O.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus γ-Benzilmonoxim und $C_6H_5.N:CO$ (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3110). — Krystallisirt. aus Benzol, mit 1½ Mol. C_6H_6, in glänzenden Nadeln. Schmelzp.: 143°.

Benziloximanil $C_{20}H_{16}N_2O = C_6H_5.C(:N.OH)—C(:N.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Aus α- oder γ-Benziloxim, gelöst in Alkohol, und Anilin, gelöst in Eisessig (AUWERS, SIEGFELD, *B.* 25, 2597; 26, 794). Beim Stehen von Benzildianil mit $NH_3O.HCl$ und Alkohol (A., S.). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 211—212°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in heifsem $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Acetylderivat $C_{22}H_{18}N_2O_2 = C_{20}H_{15}N(N.O.C_2H_3O)$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 135 bis 136° (AUWERS, SIEGFELD).

Benziloxim-p-Tolil $C_{21}H_{18}N_2O = C_6H_5.C(:N.OH)—C(:N.C_6H_4.CH_3).C_6H_5$. *B.* Wie Benziloximanil oder aus Benzil-p-Ditolil $C_6H_5.C(:N.C_7H_7)—C(:N.C_7H_7).C_6H_5$ und $NH_3O.HCl$ in der Kälte (AUWERS, SIEGFELD, *B.* 25, 2598). — Nadeln. Schmelzp.: 199—200°.

Acetylderivat $C_{23}H_{20}N_2O_2 = C_{21}H_{17}N(:N.O.C_2H_3O)$. Nadeln. Schmelzp.: 120—121° (AUWERS, SIEGFELD).

Benziloximphenylhydrazoncarbonsäure $C_{21}H_{17}N_3O_3 = C_6H_5.C(:N.OH).C(:N.NH.C_6H_4.CO_2H).C_6H_5$. a. o-Derivat. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 100° von 5 Thln. α-Benziloxim mit 3 Thln. o-Hydrazinobenzoësäure und 20 Thln. absol. Alkohol (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1139). — Kleine Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 226°. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Körper $C_9H_8N_2O_2$ (s. u.).

Körper $C_9H_8N_2O_2 = C_6H_4<^{N(C_2H_3O)}_{CO}>NH$ (?). *B.* Bei mäfsigem Erwärmen von Benziloximphenylhydrazon-o-Carbonsäure mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, CLOS, *B.* 27, 1140). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Löst sich in Kali mit intensiv gelber Farbe.

b. p-Derivat. *B.* Bei 24stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von 1 Mol. Benzil-α-Oxim mit 1 Mol. p-Hydrazinbenzoësäure und absol. Alkohol (Auwers, Clos, *B.* 27, 1134). — Prismen oder Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 249—250°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol. Beim Erhitzen mit Alkohol und etwas HCl auf 100—140° entstehen Benzilbisphenylhydrazon-p-Carbonsäureäthylester und Triphenylosotriazon-p-Carbonsäureester $C_{21}H_{15}N_3O_2$.

Aethylester $C_{23}H_{21}N_3O_3 = C_{21}H_{16}N_3O_3.C_2H_5$. *B.* Wurde einmal erhalten bei fünfstündigem Erhitzen auf 140° von 1 g Benziloximphenylhydrazon-p-Carbonsäure mit 2 ccm absol. Alkohol und 3 Tropfen HCl (Auwers, Clos). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 226°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

Acetat $C_{23}H_{19}N_3O_4 = C_6H_5.C(:N.O.C_2H_3O).C(N_2H.C_6H_4.CO_2H).C_6H_5$. Blättchen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 176° (Auwers, Clos).

Diphenylglyoxim, Diphenylacetoximsäure, Benzildioxim $C_{14}H_{12}N_2O_2$. a. α-Verbindung $\begin{matrix} OH.N & OH.N \\ C_6H_5.\ddot{C} & \ddot{C}.C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.C:N.O \\ C_6H_5.C.NH.OH \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von α- oder γ-Benziloxim in wenig Holzgeist mit trockenem, salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure und Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade (Goldschmidt, V. Meyer, *B.* 16, 1616). Alle 2 Stunden filtrirt man das gefällte α-Diphenylglyoxim ab und erhitzt das Filtrat von neuem mit etwas $NH_3O.HCl$. Im Filtrat befindet sich β-Diphenylglyoxim, das man vom beigemengten Monoxim, durch Alkohol, trennt. Man digerirt es dann mit Alkohol und überschüssigem $NH_3O.HCl$ und krystallisirt das Produkt aus wenig heifsem, starkem Alkohol um. Jetzt bleibt α-Diphenylglyoxim ungelöst, und das β-Derivat ist im Filtrate enthalten (Auwers, Meyer, *B.* 21, 793). — Pulver, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 237°. Geht bei 200° in das Anhydrid $C_{14}H_{10}N_2O$ über. Unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol lösen bei 17° 0,05 Thle. Fast unlöslich in kaltem Holzgeist, Aether und Eisessig. Löslich in starker Natronlauge und daraus durch Säuren fällbar. Schwer löslich in NH_3; die Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen gelben Niederschlag. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Alkohol auf 180° oder mit Wasser auf 200°, in die β-Verbindung um. Im letzteren Falle entsteht auch Diphenylfurazan $C_{14}H_{10}N_2O$. Wird durch mehrstündiges Erhitzen mit Acetylchlorid in β-Diphenylglxoximdiacetat umgewandelt. Beim Erhitzen mit einer Lösung von HCl in Eisessig und Essigsäureanhydrid entsteht β-Diphenylglyoximdiacetat; bei Abwesenheit von Essigsäureanhydrid entstehen hierbei β-Benzildioxim und Dibenzenylazoxim $C_6H_5C\langle{}^{N}_{NO}\rangle C.C_6H_5$ (s. Bd. II, S. 1207). Ebenso entsteht Dibenzenylazoxim beim Erhitzen mit Vitriolöl oder P_2O_5 oder durch Einwirkung von PCl_5, PBr_5 oder $POCl_3$ in der Kälte. Mit PCl_5 entstehen, in höherer Temperatur, das Dichlorid $C_{14}H_{20}Cl_2N_2$ (s. u.), Dibenzamid und Dibenzenylazoxim. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Oxanilid-disulfonsäure $C_2O_2(NH.C_6H_4.SO_3H)_2$. Isoamilnitrit bewirkt, schon in der Kälte, Umwandlung in β-Benzildioxim. Mit rothem Blutlaugensalz und Kali entsteht der Körper $C_{14}H_{10}N_2O_2$ (s. S. 294). Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge entstehen Benzil, Tetraphenylpyrazin $C_{28}H_{20}N_2$ u. a. Körper (V. Meyer, Auwers, *B.* 21, 3525).

Dimethyläther $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{14}H_{10}(N.OCH_3)_2$. *D.* 10 g α-Benzildioxim werden mit 50 g CH_3J und Methylalkohol zum gelinden Sieden erwärmt und allmählich eine Lösung von 7,5 g Natrium in Methylalkohol hinzugetröpfelt. Man giefst das Reaktionsprodukt in Wasser, macht alkalisch und schüttelt mehrmals mit Aether aus. Beim ersten Ausschütteln bleibt oft eine geringe Menge des isomeren Körpers $C_{16}H_{16}N_2O_2$ ungelöst. Der ätherische Auszug hinterlässt, beim Verdunsten, einen Syrup, den man mit Alkohol behandelt; hierbei bleibt der Rest des isomeren Körpers ungelöst. Man filtrirt, verdunstet das Filtrat und versetzt den zurückbleibenden Syrup, unter Umrühren, mit höchst konc. Salzsäure, bis sich keine Krystalle mehr ausscheiden, und saugt diese ab. (Filtrat F.) Man wäscht die Krystalle mit konc. Salzsäure und digerirt sie mit warmem Aether, wodurch beigemengtes Benzil entfernt wird. Dann zerlegt man sie durch konc. Ammoniak und krystallisirt den Niederschlag aus Aether um (V. Meyer, Auwers, *B.* 21, 3515). — Trikline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 109—110°. Unlöslich in kaltem Wasser. Schwer löslich in Ligroïn, mäfsig in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2, Eisessig und Benzol. Wird von Jodwasserstoffsäure (und Phosphor) bei 190—230° zu Bibenzyl reducirt. Wird beim Erhitzen mit Alkohol auf 180° zersetzt. Beim Erhitzen mit CH_3J auf 100° entsteht α-Benzilmonoximmethyläther (Dittrich, *B.* 23, 3604). Bei 10stündigem Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 100° entstehen Benzil und Hydroxylamin. — $C_{16}H_{16}N_2O_2.HCl$. Glänzende Prismen. Schmilzt bei 157—158° unter Zersetzung. Wird durch Wasser zersetzt.

Isomerer Körper $C_{16}H_{16}N_2O_2$. *D.* S. α-Benzildioximdimethyläther (V. Meyer, Auwers, *B.* 21, 3515). — Kleine, glänzende Prismen. Schmelzp.: 165—166°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in Ligroïn, schwer in Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Wird von Jodwasserstoffsäure bei 200° zu Bibenzyl reducirt. Wird von Alkohol, selbst bei 240—250°, nicht angegriffen. Wird von CH_3J bei 100° nicht verändert. Geht, beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 100°, quantitativ in den isomeren β-Körper (S. 293) über.

Dibenzyläther $C_{28}H_{24}N_2O_2 = C_{14}H_{10}N_2O_2(CH_2.C_6H_5)_2$. a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Erwärmen von (1 Mol.) α-Benzildioxim mit (2 Mol.) Benzylchlorid und Natriumäthylat (Auwers, *B.* 23, 3600). Man lässt erkalten und filtrirt; auf dem Filter bleibt das α-Derivat. Beim Erhitzen von α- oder γ-Benzilmonoximbenzyläther, gelöst in Alkohol, mit (etwas mehr als 2 Mol.) α-Benzylhydroxylaminhydrochlorid auf 130—150° (Dittrich, *B.* 23, 3602). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153 bis 154°. Schwer löslich in heifsem Alkohol und Ligroïn, leichter in Aether und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Verbindet sich nicht mit Salzsäure. Wandelt sich, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 100°, in β-Benzilidoximdibenzyläther um.

b. β-Derivat. *B.* Siehe das α-Derivat (Auwers, *B.* 23, 3601). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 104—105°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol u. s. w. Verbindet sich mit Salzsäure; konc. HCl spaltet bei 100° Benzil ab.

Base $C_{16}H_{14}N_2$. *B.* Aus α-, β- oder γ-Benzildioxim, CH_3J und Natriummethylat (V. Meyer, Auwers, *B.* 21, 3515; Dittrich, *B.* 23, 3590). — *D.* Siehe α-Benzildioximdimethyläther. Das Filtrat F wird mit viel Wasser verdünnt, die entstandene Trübung durch Aether beseitigt und dann mit Alkali übersättigt. Der entstandene Niederschlag wird durch Lösen in Aether, Verwandeln in das Hydrochlorid, nochmaliges Fällen durch Alkali und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. — Glänzende, lange Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol, CS_2 und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. — $(C_{16}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldglänzende Blättchen.

Dichlorid $C_{14}H_{10}Cl_2N_2 = C_6H_5.CCl{:}N.N{:}CCl.C_6H_5$ (?). Entsteht, neben Dibenzamid und Dibenzenylazoxim, beim Eintragen von α-Benzildioxim in eine siedende Lösung von PCl_5 in $POCl_3$ (Günther, *A.* 252, 60). Man schüttelt mit Ligroïn aus, verdunstet die Ligroïnlösung und verjagt das beigemengte $POCl_3$ durch Erhitzen im Vakuum. — Grünliche Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 122°. Mäfsig löslich in Alkohol und Ligroïn. Mit salpetersaurem Silber entsteht das Silbersalz eines Anhydrides $C_{14}H_{10}N_2O$ (s. u.). Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen Benzoësäure und Ammoniak.

Anhydrid $C_{14}H_{10}N_2O = C_6H_5.\overset{\ulcorner\;O\;\urcorner}{C{:}N.N{:}C}.C_6H_5$. *B.* Das Silbersalz entsteht beim Zusammenbringen der heifsen Lösung des Dichlorides $C_{14}H_{10}Cl_2N_2$ (s. o.) in Alkohol mit einer heifsen, wässerigen Lösung von $AgNO_3$ (Günther, *A.* 252, 61). Man zersetzt das Silbersalz durch H_2S. — Dünne Nadeln oder Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 135 bis 136°. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen Benzoësäure und Ammoniak. — $AgNO_3.C_{14}H_{10}N_2O$. Krystalle (aus Alkohol).

Diphenylfurazan $C_{14}H_{10}N_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C{:}N\diagdown \\ C_6H_5.C{:}N\diagup \end{matrix}O$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 200—210° von 1 Thl. α- (oder β-) Diphenylglyoxim mit 3 Thln. H_2O (Auwers, Meyer, *B.* 21, 810; Dodge, *A.* 264, 180). Entsteht auch beim Erhitzen von α-Diphenylglyoximdiacetat mit Alkohol auf 170—190° (A., M.). Beim Verseifen der Ester des γ-Diphenylglyoxims durch Alkalien (A., M., *B.* 22, 715). Beim Erhitzen von α- oder β-Benzildioxim mit entwässertem Kupfervitriol (Günther, *A.* 252, 52). — Flache, federförmige, trimetrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Eisessig. Wird durch Kochen mit Alkalien oder Salzsäure nicht verändert. Zerfällt, bei längerem Kochen, in Benzonitril, Phenylcarbonimid und Dibenzenylazoxim. Wird von HJ bei 220° nicht angegriffen, aber bei 230° entsteht langsam Bibenzyl.

Dinitrodiphenylfurazan $C_{14}H_8N_4O_5 = (C_6H_4.NO_2)_2.C_2N_2O$. — *B.* Bei dreistündigem Stehen von 3 g Diphenylfurazan mit 10 ccm Vitriolöl und 10 ccm rauch. HNO_3 (Dodge, *A.* 264, 182). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 218—220°.

b. β-Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5.C—C.C_6H_5 \\ OH.\overset{..}{N}\quad\overset{..}{N}.OH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.C.N.OH \\ C_6H_5.\overset{..}{C}.N.OH \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Benzil mit salzsaurem Hydroxylamin, Weingeist und etwas Salzsäure auf 170° oder beim Erhitzen der α-Verbindung mit 3 Thln. absolutem Alkohol auf 180° (Goldschmidt, *B.* 16, 2176). Das Diacetat entsteht beim Erwärmen von α-Diphenylglyoxim mit einer Lösung von

HCl in Eisessig und Essigsäureanhydrid (GÜNTHER, *B.* 21, 517). Das γ-Derivat geht sehr leicht, in der Wärme, beim Schmelzen u. s. w. in das β-Derivat über (V. MEYER, AUWERS, *B.* 22, 710). — Scheidet sich, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O, in feinen, glänzenden Nadeln aus. Schmilzt bei 206—207° unter Zersetzung. 100 Thle. Alkohol lösen bei 17° 15,26 Thle. Leicht löslich in Eisessig und Aether, etwas in heifsem Wasser. Löslich in NH_3 und in starker Natronlauge. Kann nicht in α-Diphenylglyoxim umgewandelt werden. Wird durch Erhitzen mit konc. HCl, im Rohr auf 100°, schwerer in NH_3O und Benzil gespalten, als α-Diphenylglyoxim. Liefert, beim Kochen mit rothem Blutlaugensalz und Kali, die Verbindung $C_{14}H_{10}N_2O_2$. Liefert, mit einer Lösung von HCl in Eisessig (aber nicht mit Vitriolöl), sehr wenig Dibenzenylazoxim $C_{14}H_{10}N_2O$. Liefert, beim Erwärmen mit CH_3J und Natriummethylat, β-Benzildioximdimethyläther, einen isomeren Körper $C_{16}H_{16}N_2O_2$ und dieselbe Base $C_{16}H_{14}N_2$ wie α-Benzildioxim. PCl_5 oder $POCl_3$ erzeugen Oxanilid. Isoamylnitrit erzeugt α-Benzildioximsuperoxyd $C_{14}H_{10}N_2O_2$. Verbindet sich direkt mit Phenylhydrazin. Verhält sich, beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge, wie α-Benzildioxim. Beim Schmelzen mit Zinkstaub und Natron entstehen Benzaldehyd, Benzylamin und Benzamid. Bei der Reduktion mit Natrium (und Alkohol) entstehen 1,2-Diaminophenyläthan und daneben Diphenyloxyäthylamin, Tetraphenylpyrazin und Pr-2-Phenylindol (?) (FEIST, ARNSTEIN, *B.* 28, 3167). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig entstehen Tetraphenylpyrazin und Diphenyloxyäthylamin.

β-Benzyldioximdimethyläther $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_{14}H_{10}(N.OCH_3)_2$. *D.* Wie bei dem isomeren α-Derivat (V. MEYER, AUWERS, *B.* 21, 3517). Man giefst das Reaktionsprodukt in Wasser, setzt Alkali hinzu, schüttelt mit Aether und schüttelt das ätherische Extrakt mehrmals mit so verdünnter Salzsäure, dafs die salzsaure Lösung nur ganz schwach gelblich gefärbt erscheint. Die ätherische Schicht (A) wird abgehoben. Die salzsaure Lösung verdünnt man mit Wasser (falls Trübung eintritt, muss nochmals mit Aether geschüttelt werden), übersättigt mit Alkali und schüttelt mit Aether die Base $C_{16}H_{14}N_2$ (s. o.) aus. A wird mit $CaCl_2$ entwässert und dann sehr langsam trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Die sich dabei zuerst ausscheidenden Schmieren werden entfernt, und mit dem Einleiten von HCl-Gas wird fortgefahren, so lange noch Krystalle von β-Benzyldioximdimethylätherhydrochlorid ausfallen. Man filtrirt (Filtrat F), zerlegt den Rückstand durch Ammoniak, nimmt den Niederschlag in Aether auf und schüttelt die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Salzsäure. Die Lösung wird dann entwässert, nochmals mit Salzsäuregas gefällt u. s. w. Entsteht auch aus γ-Benzildioxim mit CH_3J, Natriummethylat und Holzgeist (DITTRICH, *B.* 23, 3591). — Feine Nädelchen oder kurze Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 88—89°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2, Eisessig und Benzol. Wird von Jodwasserstoff bei 200° zu Bibenzyl reducirt. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 100° entstehen Benzil und Hydroxylamin. — $C_{16}H_{16}N_2O_2.HCl$. Glänzende Prismen. Schmilzt bei 140 bis 143° unter Zersetzung (DITTRICH).

Isomerer Körper $C_{16}H_{16}N_2O_2$. *B.* Siehe β-Benzildioximdimethyläther (MEYER, AUWERS, *B.* 21, 3517). Das Filtrat F von der Darstellung des β-Benzildioximdimethyläthers wird verdunstet und der Rückstand, zur Entfernung von Benzil, mehrmals aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Entsteht auch beim Erhitzen des isomeren α-Körpers (Schmelzp.: 165°; S. 292) mit konc. Salzsäure auf 100° (M., A.). — Flache, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 72—73°. Unlöslich in kaltem Wasser, mäfsig löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Ligroïn, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Wird durch Jodwasserstoffsäure bei 200° zu Bibenzyl reducirt. Wird von konc. Salzsäure erst bei 170°, unter Bildung von Benzoësäure und NH_3, zerlegt.

Dibenzyläther $C_{28}H_{24}N_2O_2 = C_{14}H_{10}N_2O_2(CH_2.C_6H_5)_2$. Prismen (aus Aether). Schmelzpunkt: 59—60° (AUWERS, *B.* 23, 3601). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Verbindet sich nicht mit Salzsäure.

c. γ-Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5.C & & C.C_6H_5 \\ \ddot{N}.OH & OH.\ddot{N} & \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.C{:}N-O \\ C_6H_5.\dot{C}(OH).\dot{N}H \end{matrix}$. *B.* Eine Lösung von 1 Thl. γ-Benziloxim und 20 Thln. Natronlauge (von 15 %) wird mit 2 Thln. $NH_3O.HCl$ versetzt und 1—2 Tage stehen gelassen (V. MEYER, AUWERS, *B.* 22, 710). Man wäscht den abgesogenen Niederschlag mit Natronlauge (von 20 %) und zerlegt ihn durch verd. HCl (BECKMANN, KÖSTER, *A.* 274, 19). Entsteht auch bei der Reduktion von α-Benzildioximsuperoxyd mit Zinkstaub und Eisessig (ANGELI, *B.* 25, 1960). — Krystallisirt (aus Alkohol) in alkoholhaltigen, feinen, seideglänzenden Nädelchen. Schmilzt bei 100°, verliert dabei den Krystallalkohol, wird dann fest und schmilzt zum zweiten Male bei 164—166°, dabei in das β-Derivat übergehend. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. In Alkohol löslicher als das β-Dioxim. Die Lösung in Alkalien ist farblos. Wandelt sich, bei mehrstündigem Kochen mit Alkohol, mit konc. HCl oder mit

Alkalien, in das β-Derivat um. Liefert, mit rothem Blutlaugensalz und Natron, denselben Körper $C_{14}H_{10}N_2O_2$, wie das α- oder β-Dioxim. Beim Behandeln der Ester des γ-Dioxims mit Natronlauge entsteht das Anhydrid $C_{14}H_{10}N_2O$; beim Kochen des Essigesters mit Alkohol wird ebenfalls dieses Anhydrid gebildet neben Aethylacetat. PCl_5 erzeugt, in Gegenwart von Aether, Dibenzenylazoxim und ab-Phenylbenzoylharnstoff. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen die Acetate des α- und γ-Dioxims.

Diacetylderivate der Diphenylglyoxime $C_{18}H_{16}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2(C_2H_3O)_2$.

a. α-Derivat. *B.* Beim Aufkochen von α-Diphenylglyoxim mit Essigsäureanhydrid (Auwers, Meyer, *B.* 21, 798). — Kurze, dicke, glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 147 bis 148°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. 100 Thle. Eisessig lösen bei 15° 1,7 Thle.

b. β-Derivat. *B.* Aus β-Diphenylglyoxim und Essigsäureanhydrid (Auwers, Meyer). Beim Erhitzen von α-Benzildioxim mit einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid, das mit HCl-Gas gesättigt ist (Günther, *A.* 252, 46). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

c. γ-Derivat. *B.* Aus γ-Benzildioxim und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (V. Meyer, Auwers, *B.* 22, 714). — Feine Nädelchen (aus kaltem Alkohol). Schmelzp.: 114—115°. Schwer löslich in Ligroïn, mäſsig in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

Dipropionylderivate $C_{20}H_{20}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2(C_3H_5O)_2$. a. α-Derivat. Glänzende, dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104° (Auwers, Meyer). Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig.

b. β-Derivat. Schiefwinkelige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121° (A., M.). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

c. γ-Derivat. Schmelzp.: 86—87° (M., A., *B.* 22, 714).

Diisobutyrylderivate $C_{22}H_{24}N_2O_4 = C_{14}H_{10}N_2O_2[CO.CH(CH_3)_2]_2$. a. α-Derivat. Glänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121—122° (Auwers, Meyer). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

b. β-Derivat. Kleine, dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89° (A., M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

c. γ-Derivat. Glänzende, mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89 bis 92° (M., A., *B.* 22, 715). Mäſsig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Dicarbanilidobenzildioxim $C_{28}H_{22}N_4O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C:N.O.CO.NH.C_6H_5 \\ C_6H_5.C:N.O.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}$. a. α-Derivat. *B.* Bei einstündigem Kochen von (1 Mol.) α-Benzildioxim mit (2 Mol.) Phenylcarbonimid und Benzol (Goldschmidt, *B.* 22, 3111). — Schuppen. Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w.

b. β-Derivat. Kleine Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 187° (Goldschmidt, *B.* 22, 3111).

c. γ-Derivat. Nadeln. Schmilzt gegen 175°. Krystallisirt, aus Benzol, mit C_6H_6 (Goldschmidt, *B.* 22, 3111).

Nitrobenzildioxim $C_{14}H_{11}N_3O_4 = C_6H_5.C(N.OH).C(N.OH).C_6H_4(NO_2)$. a. α-Derivat. *B.* Bei mehrstündigem Digeriren von (1 Mol.) Nitrobenzil (Schmelzp.: 141°) mit ($2^1/_2$ Mol.) $NH_3O.HCl$ und etwas absol. Alkohol (Hausmann, *B.* 23, 533). — Krystallinisch. Schmilzt bei 225° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Alkohol auf 170°, in das β-Derivat um.

b. β-Derivat. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des α-Derivates mit absol. Alkohol auf 160—170° (Hausmann, *B.* 23, 534). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzpunkt: 185°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit konc. HCl entstehen Nitrobenzil (Schmelzp.: 141°) und Hydroxylamin.

α-Benzildioximsuperoxyd $C_{14}H_{10}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C:N.O \\ C_6H_5.C:N.O \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von β-Diphenylglyoxim mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (Koreff, *B.* 19, 184). Beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes von Nitrobenzalphtalid mit einer wässerigen Lösung von Jod in HJ (Gabriel, Koppe, *B.* 19, 1146). $C_6H_4\langle {C(ONa).C(NO_2)Na.C_6H_5 \atop CO>O} = C_7H_5NO + Na_2C_8H_4O_4$. Aus Benzhydroximsäurechlorid und Soda (Werner, Buss, *B.* 27, 2199). Entsteht auch beim Eintröpfeln einer, mit wenig NaOH alkalisch gemachten, Lösung von rothem Blutlaugensalz in eine kalte, sehr verdünnte Lösung von α-Diphenylglyoxim in Natronlauge (Auwers, Meyer, *B.* 21, 804) oder von γ-Diphenylglyoxim (M., A., *B.* 22, 716). Bei der Oxydation von α- oder β-Benzaldoxim oder von Azobenzenylhyperoxyd $C_{14}H_{12}N_2O_2$ mit N_2O_4 (Beckmann, *B.* 22,

1593). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Wandelt sich beim Vergasen in Phenylcarbonimid um. Wird von HCl bei 200° nicht verändert. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, fast unzersetzt. Unlöslich in Alkalien. Wird von Sn + HCl zu Diphenylfurazon reducirt. Bei der Reduktion mit Zink und Eisessig entsteht γ-Benzildioxim. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° erfolgt Reduktion zu Bibenzyl.

Dinitrobenzildioximsuperoxyd $C_{14}H_8N_4O_6 = \begin{matrix} C_6H_4.(NO_2).C:N.O \\ C_6H_4.(NO_2).C:N.O \end{matrix}$. a. m-Derivat. *B.* Beim Erwärmen von m-Nitrobenzhydroximsäurechlorid mit Kalilauge (1 Thl. konc. Kalilauge + 1 Thl. Wasser) (WERNER, *B.* 27, 2848). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 183–185°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, unlöslich in $CHCl_3$.

b. p-Derivat. *B.* Analog dem m-Derivat (WERNER, *B.* 27, 2848). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 197–198°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Ligroïn.

Benzil und Nitrile. a. **Verbindung** $C_{20}H_{22}N_2O_3 = (C_2H_5.CO.NH)_2.C_{14}H_{10}O$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von (2 Mol.) Propionitril in ein Gemisch aus (1 Mol.) Benzil und (4 Thln.) H_2SO_4 (JAPP, TRESIDDER, *B.* 16, 2652; *Soc.* 57, 708). Man fällt, nach mehrstündigem Stehen, mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn aus Alkohol um. $2C_2H_5.CN + C_{14}H_{10}O_2 + H_2O = C_{20}H_{22}N_2O_3$. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 207°. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in NH_3, Propionsäure und Benzil.

b. **Verbindung** $C_{28}H_{22}N_2O_3 = (C_6H_5.CO.NH)_2.C_{14}H_{10}O$. *B.* Aus Benzil, Benzonitril und H_2SO_4, wie bei der Verbindung $C_{20}H_{22}N_2O_3$ (JAPP, TRESIDDER, *B.* 16, 2653). Behandelt man das Produkt mit kochendem Wasser, so löst sich die Verbindung $C_{28}H_{22}N_2O_3$, während die Verbindung $C_{28}H_{21}NO_3$ ungelöst bleibt. — Krystallisirt aus Alkohol, mit 2 Mol. Alkohol, in schiefen Prismen, die an der Luft den Alkohol verlieren und bei 176° schmelzen.

c. **Verbindung** $C_{28}H_{21}NO_3$. *B.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{28}H_{22}N_2O_3$ (s. d.), aus Benzonitril, Benzil und H_2SO_4 (JAPP, TRESIDDER). — Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 237°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sehr schwer löslich in kochendem Benzol. Wird von Essigsäureanhydrid bei 150° nicht angegriffen. Zerfällt, durch koncentrirte HCl bei 150°, in Benzil, Benzoësäure und NH_3.

m-Benzilsulfonsäure $C_{14}H_{10}S_2O_8 = [SO_3H.C_6H_4.CO-]_2$. *B.* Man erhitzt (30 Thle.) m-benzaldehydsulfonsaures Baryum, gelöst in (150 Thln.) Alkohol (von 50–55%), mit (5 Thln.) KCN (von 96–98%) 4 Stunden lang vorsichtig am Kühler, filtrirt und extrahirt das zur Trockne gedampfte Filtrat mit Alkohol von 85%. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, fällt die Lösung durch Alkohol und oxydirt den Niederschlag durch starke Salpetersäure (KAFKA, *B.* 24, 794). — $Ba.C_{14}H_8S_2O_8$. Krystallpulver. Aeufserst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

p-Dioxybenzildimethyläther, Anisil $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Durch Versetzen einer heifsen Lösung von 1 Thl. Anisoïn $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO.C_6H_4.OCH_3$ in 5 Thln. Alkohol (von 70%) mit einer alkalischen, möglichst koncentrirten Kupferlösung (BOESLER, *B.* 14, 327). Man giebt schliefslich das doppelte Vol. Wasser hinzu und löst das CuO durch Zusatz von konc. HCl (MASON, DRYFOOS, *Soc.* 63, 1301). Aus Anissäureamid mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung (HUTCHINSON, *B.* 24, 177). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Geht, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Anisilsäure $C_{16}H_{16}O_5$ über.

5,6-Dihydro-2,3-Dimethoxylphenylpiazin $C_{18}H_{18}N_2O_2 = \begin{matrix} CH_3O.C_6H_4.C:N.CH_2 \\ CH_3O.C_6H_4.C:N.CH_2 \end{matrix}$. *B.* Bei 4–5tägigem Stehen von Anisil mit Aethylendiamin und Alkohol bei 45–50° (MASON, DRYFOOS, *Soc.* 63, 1301). — Helle, monokline (?) Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 126–127°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn. Geht, oberhalb 130°, in das isomere 1,4 Dihydro-2,3-Dimethoxylphenylpiazin über. Wird von verd. Mineralsäuren in Anisil und Aethylendiamin zerlegt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Dimethoxylphenylpiazin $C_{18}H_{16}N_2O_2$ und Tetramethoxylphenyldipiazin $C_{36}H_{28}N_4O_4$. Beim Kochen mit alkoholischem KCN entsteht das Amid der 2,3-Dimethoxylphenylpiazincarbonsäure.

1,4-Dihydro-2,3-Dimethoxylphenyldibenzoylpiazin $C_{32}H_{26}N_2O_4 = \begin{matrix} CH_3O.C_6H_4.C.N(C_7H_5O).CH \\ CH_3O.C_6H_4.C.N(C_7H_5O).CH \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 5,6-Dihydro-2,3-Dimethoxylphenylpiazin mit

Benzoësäureanhydrid auf 160° (MASON, DRYFOOS). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 182—183°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Anisilmonoxim $C_{16}H_{15}NO_4 = CH_3O.C_6H_4C(N.OH).CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Bei 10 Min. langem Kochen einer Lösung von 2 Thln. Anisil in (10 Thln.) Holzgeist mit (1,2 Thln.) salzsaurem Hydroxylamin (STIERLIN, *B.* 22, 379). Lässt sich auch aus Desoxyanisoïn $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CO.C_6H_4.OCH_3$ darstellen (WIECHELL, *A.* 279, 340). — Krystalle. Schmelzpunkt: 130° (ST.); 133° (W.). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

Anisildioxim $C_{16}H_{16}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_4.C(N.OH).C(N.OH).C_6H_4.OCH_3$. a. *α*-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem *β*-Derivat, bei 2—2½stündigem Erwärmen, auf dem Wasserbade, einer koncentrirten Lösung von Anisil in Holzgeist mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin und 2 Tropfen konc. Salzsäure (STIERLIN, *B.* 22, 377). Es scheidet sich zunächst nur das *α*-Dioxim aus. — Krystallpulver. Schmelzp.: 217°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in heifsem Eisessig. Geht, beim Erhitzen mit Alkohol auf 160—170°, in das *β*-Derivat über.

Diacetylderivat $C_{20}H_{20}N_2O_6 = C_{16}H_{14}N_2O_4(C_2H_3O)_2$. Prismen. Schmelzp.: 139° (STIERLIN).

b. *β*-Derivat. *B.* Siehe das *α*-Derivat (STIERLIN). — *D.* Man erhitzt *α*-Anisildioxim mit (2—3 Thln.) absol. Alkohol oder (2 Thln.) Anisil mit (6 Thln.) absol. Alkohol, (1,2 Thln.) salzsaurem Hydroxylamin und 2 Tropfen konc. Salzsäure 3 Stunden lang auf 170° (STIERLIN). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Natronlauge.

Diacetylderivat $C_{20}H_{20}N_2O_6 = C_{16}H_{14}N_2O_4(C_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 130° (STIERLIN). Leichter löslich in Alkohol und Eisessig als die entsprechende *α*-Verbindung.

Phenetilmonoxim $C_{18}H_{19}NO_4 = C_2H_5O.C_6H_4.C(N.OH).CO.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Wie bei Anisilmonoxim (s. u.) (WIECHELL, *A.* 279, 343). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 136°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Hexamethoxylbenzil $C_{20}H_{22}O_8 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CO.CO.C_6H_2(OCH_3)_3$. *B.* Man trägt in eine stets schwach sauer gehaltene Lösung von (5 g) Trimethyläthergallussäureamid $(CH_3O)_3.C_6H_2.CO.NH_2$ in (500 ccm) Wasser und (150 ccm) Alkohol allmählich (200 g) Natriumamalgam (mit 2½ % Na) ein (MARX, *A.* 263, 253). Man filtrirt von Zeit zu Zeit das ausgeschiedene Hexamethoxylbenzil ab. — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Hexamethoxylbenzilsäure. Zinkstaub (+ Eisessig) reduzirt zu Hexamethoxyldesoxybenzoïn.

Oxytoliden $C_{14}H_{10}O_2 = (C_6H_5)_2.C\langle{O \atop CO}\rangle$ (?). *B.* Versetzt man eine ätherische Lösung von Stilben $C_{14}H_{12}$ mit überschüssigem Brom, so entsteht neben Stilbenbromid ein Oel, das aus Bromstilben und Bromoxytoliden besteht. Bei weiterem Zusatz von Brom resultirt noch Dibromoxytoliden. Durch Behandeln von Brom- oder Dibromoxytoliden, in alkoholischer Lösung, mit Natriumamalgam erhält man Oxytoliden (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 153, 121). — Flache Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Weingeist, leicht in heifsem und in Aether. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Reducirende Stoffe (HJ, Zink und Salzsäure, Natriumamalgam) sind ohne Einwirkung. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung einer Sulfonsäure. Mit PCl_5 entstehen Chlorsubstitutionsprodukte.

Chloroxytoliden $C_{14}H_9ClO_2$. *D.* Durch Erwärmen von 5 Thln. Oxytoliden mit 6 Thln. PCl_5 (L., SCHW.). — Glimmerartige, rhombische Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 57—58°. Leicht löslich in Benzol, Aether, Eisessig und heifsem Weingeist.

Trichloroxytoliden $C_{14}H_7Cl_3O_2$. *D.* Durch Erhitzen von Chloroxytoliden mit (2 Thln.) PCl_5 und etwas $POCl_3$, im Rohr, auf 170° (L., S.). — Nadeln. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Benzol, Aether, heifsem Eisessig und heifsem Alkohol.

Pentachloroxytoliden $C_{14}H_5Cl_5O_2$. *D.* Durch Erhitzen von Trichloroxytoliden mit überschüssigem PCl_5 auf 180° (L., S.). — Haarfeine, lange Nadeln. Schmelzp.: 187—190°. Leicht löslich in Benzol und heifsem Eisessig, schwer in Aether und noch schwerer in heifsem Weingeist. Wird von PCl_5 bei 190° nicht verändert.

Bromoxytoliden $C_{14}H_9BrO_2$. Flüssig (L. SCHW.).

Dibromoxytoliden $C_{14}H_8Br_2O_2$. *B.* Entsteht beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Stilben, Oxytoliden oder Bromoxytoliden mit Brom (L., S.). — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 121°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in CS_2, Aether und heifsem Weingeist, schwer in kaltem. Silberacetat wirkt bei 150° nicht ein. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 200° tritt alles Brom als KBr aus. Mit Natrium-

amalgam entsteht Oxytoliden. Brom wirkt substituirend und erzeugt **Tetrabromoxytoliden** $C_{14}H_6Br_4O_2$ (Schmelzp.: 150°) und **Pentabromoxytoliden** $C_{14}H_5Br_5O_2$ (Schmelzpunkt: 206°).

Isobenzil $C_{14}H_{10}O_2$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von reinem Bittermandelöl mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrome (ALEXEJEW, *A.* 129, 347; vgl. CHURCH, *A.* 128, 296). Das Produkt wird mit Aether behandelt und die ätherische Lösung verdunstet. — Flüssig. Siedep.: 314°. Spec. Gew. = 1,104 bei 40°. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird von Salpetersäure nur schwer oxydirt.

3. Ketone $C_{15}H_{12}O_2$.

1. ***Diphenylpropandion (1, 3), Dibenzoylmethan, Benzoylacetophenon*** $CH_2(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Dibenzoylessigsäure mit Wasser (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2134; PERKIN, *Soc.* 47, 250). $(C_6H_5.CO)_2.CH.CO_2H = CO_2 + C_{15}H_{12}O_2$. Beim Behandeln eines Gemisches aus Acetophenon und Aethylbenzoat mit alkoholfreiem Natriumäthylat (CLAISEN, *B.* 20, 655). Man vermischt Malonylchlorid, gelöst in CS_2, mit stark überschüssigem $AlCl_3$, verdunstet den meisten Schwefelkohlenstoff und fügt zum Rückstande Benzol und $AlCl_3$ (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 349). Beim Erhitzen von α- oder β-Acetyldibenzoylmethan für sich auf 260° oder mit Essigsäure (von 80%) (CLAISEN, *A.* 291, 83). — *D.* Man trägt, innerhalb 1/4 Stunde, 30 g Acetophenon in, mit 6 g Natriumdraht versetztes, Aethylbenzoat (100 g); schüttelt das Produkt, nach 2 Tagen, mit 200 ccm Eiswasser und 300 ccm Ligroïn und fallt die filtrirte und mit Essigsäure versetzte, wässrige Lösung durch CO_2. Die Ligroïnlösung wird noch 3—4 Mal mit je 200 ccm Wasser und 50 ccm Kalilauge (von 5%) und schliefslich mit 200 ccm Kalilauge (von 5%) ausgeschüttelt. Alle diese Auszüge werden rasch durch (Essigsäure und) CO_2 gefällt (CLAISEN, *A.* 291, 52). — Grofse, trimetrische (HAUSHOFER, *J.* 1883, 984) Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 81°. Destillirt oberhalb 200°. Unlöslich in Soda, sehr leicht löslich in Natronlauge. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv röthlichviolett gefärbt. Liefert, mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid, Tribenzoylmethan.

Dibenzoylbrommethan $C_{15}H_{11}BrO_2 = (C_6H_5.CO)_2.CHBr$. *B.* Aus (224 g) Dibenzoylmethan und (180 g) Brom bei 0°, beide gelöst in je 3 Thln. $CHCl_3$ (NEUFVILLE, PECHMANN, *B.* 23, 3377). — Seideglänzende Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn. Beim Erhitzen mit Eisessig und Kaliumacetat entsteht Dibenzoylcarbinolacetat.

Dibenzoyldibrommethan $C_{15}H_{10}Br_2O_2 = (C_6H_5.CO)_2.CBr_2$. *B.* Aus (20 g) Dibenzoylmethan und (14,5 g) Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (NEUFVILLE, PECHMANN). — Schmelzp.: 95°. Schwer löslich. Beim Kochen mit Essigsäure und Kaliumacetat entsteht Diphenyltriketon.

Nitrosodibenzoylmethan $C_{15}H_{11}NO_3 = (C_6H_5.CO)_2.C(N.OH)$. *B.* Aus (20) Dibenzoylmethan, gelöst in (40 g) $CHCl_3$, und (11—12 g) Isoamylnitrit bei 0° (NEUFVILLE, PECHMANN, *B.* 23, 3378). Man fällt die Lösung mit Ligroïn. — Pulver. Schmelzp.: 146°.

Dibenzoyldicarbinolacetat $C_{17}H_{14}O_4 = (C_6H_5.CO)_2.CH.OC_2H_3O$. *B.* Bei 3/4 stündigem Kochen von (100 g) Dibenzoylbrommethan mit (500 g) Eisessig und (50 g) entwässertem Kaliumacetat (NEUFVILLE, PECHMANN, *B.* 23, 3377). — Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 94°. Unlöslich in Ligroïn.

Dibenzoylbromcarbinolacetat $C_{17}H_{13}BrO_4 = (C_6H_5.CO)_2.CBr.OC_2H_3O$. *B.* Aus (100 g) Dibenzoylcarbinolacetat und (57 g) Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (NEUFVILLE, PECHMANN, *B.* 23, 3378). — Krystalldrusen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 101—102°. Zerfällt, beim Kochen seiner Lösungen oder beim Erhitzen für sich, in Acetylbromid und Diphenyltriketon.

2. ***Aethanoylophenylmethanonphenyl*** $CH_3.CO.C_6H_4.CO.C_6H_5$. **Gallacetobenzophenon** $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3.CO.C_6H(OH)_3.CO.C_6H_5$. *B.* Das Monoacetat entsteht beim Eintröpfeln von 10 g $POCl_3$ in ein heifses Gemisch aus 10 g Gallobenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_2(OH)_3$, 40 g Eisessig und 15 g $ZnCl_2$ (NENCKI, *Ж.* 25, 115). Man zerlegt das Acetat (1 Thl.) durch Erwärmen mit 20 Thln. Schwefelsäure (von 70%) auf 100°.

Monoacetat $C_{17}H_{14}O_5 = C_{15}H_{11}O_4.C_2H_3O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165° (N.).

4. Ketone $C_{16}H_{14}O_2$.

1. ***Diphenylbutandion (1, 4), Diphenacyl, Dibenzoyläthan, Diphenyläthylendiketon*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Succinylchlorid, überschüssigem Benzol, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1375). Beim Behandeln von Diphenyldinitrosacyl

$C_{16}H_{10}N_2O_4$ (s. S. 289) mit Zinkstaub und Essigsäure (HOLLEMANN, *B.* 20, 3361). Durch 8—10tägiges Stehen von Phenacylbenzoylessigester mit ($1^1/_2$ Mol.) alkoholischem Kali, in der Kälte (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3056). $C_6H_5.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO.C_6H_5 + 2KHO = C_{16}H_{14}O_2 + K_2CO_3 + C_2H_5.OH$. Aus Dibenzoylbernsteinsäurediäthylester, beim Erwärmen mit 3% Natronlauge oder beim Erhitzen mit Wasser auf 150—170° (KNORR, SCHEIDT, *B.* 27, 1168). Bei 2—3stündigem Kochen von 1 Thl. Bromdiphenacyl, gelöst in 50 Thln. Alkohol, mit 2—3 Thln. Magnesiumpulver und dampft die filtrirte Lösung auf $^1/_3$ des Volumens ein (FRITZ, *B.* 28, 3033; 29, 1751). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Destillirt, in kleinen Mengen, unzersetzt. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 140° entsteht $\alpha\alpha_1$-Diphenylfuran $C_{16}H_{12}O$. Mit P_2S_5 entsteht Diphenylthiophen $C_{16}H_{12}S$. Die Lösung von Diphenacyl in Vitriolöl ist grün und färbt sich, beim Erhitzen, rothbraun mit blaugrüner Fluorescenz.

Diphenacyldioxim $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OH).C_2H_4.C(N.OH).C_6H_5$. *B.* Bei halbstündigem Kochen von Diphenacyl mit NH_3O und wässerigem Alkohol (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3057). — Glänzende Nadeln oder lange Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 203—204°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroïn.

1^2-Bromdiphenacyl $C_{16}H_{13}BrO_2 = C_6H_5.CO.CHBr.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, im Kältegemisch, einer Lösung von 0,6 g Natrium in 12 g absol. Alkohol, in die Lösung von 10 g 1^2-Bromacetophenon in 50 g absol. Alkohol (FRITZ, *B.* 28, 3032). Man filtrirt, nach 1 Stunde, ab. — Feine, glänzende Nadeln (aus warmem Aether). Schmelzp.: 161—162°. Löslich in ca. 50 Thln. absol. Alkohol von 20°, in ca. 25 Thln. siedendem absol. Alkohol und in ca. 75 Thln. Aether. Beim Kochen mit Zinkstaub (und Alkohol) entstehen Acetophenon und Diphenacyl. Mit Natriumamalgam (und Alkohol) entsteht Diphenyltetramethylenglykol.

p-Dianisoyläthan $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Dianisyldinitrosacyl $\begin{array}{l}CH_3O.C_6H_4.C:N.O\\ CH_3O.C_6H_4.\dot{C}:N.\dot{O}\end{array}$ (s. S. 134) mit Zinkstaub und Essigsäure (HOLLEMAN, *R.* 10, 216). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 154°. Beim Kochen mit Ammoniumacetat entsteht 2,5-Dianisylpyrrol $C_{16}H_{11}N(OCH_3)_2$.

p-Diäthoxyldiphenylenäthylendiketon $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.C_2H_4.CO.C_6H_4.OC_2H_5$. *B.* Analog dem Dianisoyläthan (HOLLEMAN, *R.* 10, 220). — Schmelzp.: 132°.

Diphenyldinitrosacyl, Dibenzoylglyoximsuperoxyd $C_{16}H_{10}N_2O_4 = C_6H_5.CO.C(NO):C(NO).CO.C_6H_5 = \begin{array}{c}C_6H_5.CO.C\text{——}C.CO.C_6H_5\\ \dot{N}.O.O.\dot{N}\end{array}$. *B.* Entsteht, neben Isodiphenyldinitrosacyl (s. u.), bei ein- oder mehrtägigem Stehen von 10 g Acetophenon mit 100 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (HOLLEMAN, *B.* 20, 3360; 21, 2838; *R.* 11, 259). Man filtrirt die gebildeten Krystalle ab, wäscht sie mit Wasser und kocht sie mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet. Beim Eintragen einer Lösung von (1 Thl.) Nitrosoacetophenon in Natronlauge in (20 Thle.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (HOLLEMAN, *B.* 21, 2837). Aus Methyl-m-Xylylketon mit Salpetersäure, in der Wärme (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 492). Beim Eintragen von Dibenzoylglyoxim $C_{16}H_{12}N_2O_4$ in HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (ANGELI, *G.* 23, [1] 421). — Monokline (CALKER, *R.* 11, 260) Täfelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 87°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Kalilauge, sowie Vitriolöl, spalten 2 Mol. Benzoësäure ab. Bei längerem Kochen mit konc. Salzsäure entstehen Benzoësäure, Oxalsäure und Hydroxylamin. Phenylhydrazin erzeugt Benzoylphenylhydrazid (KLINGEMANN, *A.* 269, 130). Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Diphenyläthylendiketon reducirt. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 100° entsteht ein bei 135° schmelzender **Körper** $C_9H_7N_3O_2$ (H., *R.* 11, 265). Mit wässerigem NH_3 entsteht bei 130° etwas Guanidin. Beim Kochen einer ätherischen Lösung von Diphenyldinitrosacyl mit Anilin entstehen Benzanilid, Diphenylharnstoff und ein Körper $C_{15}H_{11}N_3O_2$. Ebenso erhält man mit p-Toluidin, Benztoluid und den Körper $C_{16}H_{13}N_3O_2$ [Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210°. Wird von Zinkstaub (+ Essigsäure) zu Dibenzoylglyoxim $C_{16}H_{12}N_2O_4$ reducirt].

Acetat $C_{16}H_{10}N_2O_4 + (C_2H_3O)_2O$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 110—120° von (1 Thl) Diphenydinitrosacyl mit (6 Thln) Essigsäureanhydrid (HOLLEMAN, *B.* 21, 2839). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°.

Verbindung $C_{15}H_{11}N_3O_2$. *B.* Entsteht, neben Benzanilid, bei längerem Kochen von 5 g Diphenyldinitrosacyl, gelöst in 50—75 ccm Aether mit 5 g Anilin (HOLLEMAN, *R.* 11, 261). Die filtrirte ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt und die erhaltenen braunen Nadeln, zu je 0,5 g auf 100° und schliefslich auf

120—130° erhitzt. Man wäscht das Produkt mit Aceton und krystallisirt es aus Eisessig um. — Schmelzp.: 205°. Schwer löslich. Beständig. Bei mehrstündigem Kochen mit Anilin entsteht Benzanilid.

Isodiphenyldinitrosacyl $C_8H_5NO_2$. *B.* S. Diphenyldinitrosacyl (HOLLEMAN, *B.* 21, 2840). — Glänzende Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 179°. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge oder mit Schwefelsäure, Benzoësäure.

2. ***Bis-p-Methophenyläthandion, p-Tolil*** $CH_3.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Bei $1^1/_2$—2stündigem Erhitzen von 1 Thl. p-Toluoïn $CH_3.C_6H_4.CO.CH(OH).C_6H_4.CH_3$ mit 2 Thln konc. Salpetersäure (STIERLIN, *B.* 22, 381). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104—105°. Die Lösung in absol. Alkohol wird, beim Kochen mit Kali, violett.

Tolildioxim $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_7H_7.C(NOH).C(NOH).C_7H_7$. *B.* Beim Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung von p-Tolil mit salzsaurem Hydroxylamin entstehen 2 Tolildioxime, von denen sich zunächst das schwer lösliche α-Derivat ausscheidet (STIERLIN, *B.* 22, 382).

a. α-Derivat. Feine Blättchen oder Nädelchen. Schmelzp.: 217°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Diacetylderivat $C_{20}H_{20}N_2O_4 = C_{16}H_{14}N_2O_2(C_2H_3O)_2$. Prismen. Schmelzp.: 133 bis 134° (STIERLIN, *B.* 22, 382).

b. β-Derivat. Feine Nadeln. Schmelzp.: 225° (STIERLIN). Leicht löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{20}H_{20}N_2O_4 = C_{16}H_{14}N_2O_2(C_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 144° (STIERLIN).

5. Diketone $C_{17}H_{16}O_2$.

1. ***Diphenylpentandion (1, 5), αγ-Dibenzoylpropan*** $CH_2(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Glutarylchlorid $CH_2(CH_2.COCl)_2$, Benzol und $AlCl_3$ (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 358). — Fettglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62—63°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether und Benzol.

Dioxim $C_{17}H_{18}N_2O_2 = CH_2[CH_2.C(N.OH).C_6H_5]_2$. Kurze Nadeln. Schmelzp.: 149 bis 151° (AUGER). Wenig löslich in Alkohol.

2. ***Diphenylmethylbutandion (1, 4)*** $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CH_2.CO.C_6H_5$. **Pyrotartrylfluoresceïn** $C_{17}H_{16}O_6 = CH_3.CH[CO.C_6H_3(OH)_2].CH_2.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5 Thln. Brenzweinsäure mit 9 Thln. Resorcin und 18 Thln. Vitriolöl auf 150° (HJELT, *B.* 17, 1280). $2C_6H_4(OH)_2 + C_5H_8O_4 = C_{17}H_{16}O_6 + 2H_2O$. Man nimmt die Schmelze in verdünnter Salzsäure auf und neutralisirt die filtrirte Lösung genau mit NH_3. — Braunrothes Pulver. Wenig löslich in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Die koncentrirten alkalischen Lösungen sind roth, die verdünnten alkalischen Lösungen fluoresciren gelbgrün.

Tetrabrompyrotartrylfluoresceïn, Pyrotartryleosin $C_{17}H_{12}Br_4O_6$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Pyrotartrylfluoresceïn mit Bromwasser (HJELT, *B.* 17, 1281). — Rother, flockiger Niederschlag.

3. ***2-Propylondiphenyläthanon(1)*** $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CO.CH_3$.

Acetonbenzil $C_{17}H_{16}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C(OH).CH_2.CO.CH_3 \\ C_6H_5.CO \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen von 55 g Benzil mit 30 g völlig reinem Aceton und $^1/_4$ ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (JAPP, MILLER, *B.* 18, 179; *Soc.* 57, 673). $C_{14}H_{10}O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{16}O_3$. Man lässt mehrere Tage stehen, bis sich Krystalle gebildet haben, kühlt dann ab, filtrirt, wäscht die Krystalle mit wenig alkoholfreiem Aether und krystallisirt sie aus kaltem Aether um. — Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Zerfällt bei 200° glatt in Benzil und Aceton. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Benzoësäure und Essigsäure. Verbindet sich mit NH_3 zu Acetonbenzilimid $C_{17}H_{17}NO_2$. Mit Hydroxylamin entsteht die Verbindung $C_{17}H_{17}NO_3$. Geht, durch Aceton und überschüssige, koncentrirte Kalilauge, in Anhydroacetonbenzil über. Mit alkoholischem Kali entsteht Anhydroacetondibenzil $C_{31}H_{24}O_4$.

Acetonbenzilimid $C_{17}H_{17}NO_2$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Acetonbenzil (JAPP, MILLER, *B.* 18, 180). $C_{17}H_{16}O_3 + NH_3 = C_{17}H_{17}NO_2 + H_2O$. Man lässt einige Zeit stehen, wäscht dann die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether und krystallisirt sie aus Alkohol um. — Kleine Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 176°.

Acetonbenziloximid $C_{17}H_{17}NO_3$. *B.* Bei zweitägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Acetonbenzil mit einer koncentrirten, wässerigen Lösung von Hydroxylamin)Japp, Miller, *B.* 18, 181). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 146°. Mäfsig löslich in heifsem Benzol, schwer in Aether.

Anhydroacetondibenzil $C_{31}H_{24}O_4$. *B.* Beim Schütteln von 50 g Benzil mit 20 g völlig reinem Aceton und $^1/_2$ ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (Japp, Miller, *B.* 18, 186). Nach eintägigem Stehen wäscht man das Produkt mit Aether (der Acetonbenzil aufnimmt, und krystallisirt es wiederholt aus Benzol um. $2C_{14}H_{10}O_2 + C_3H_6O = C_{31}H_{24}O_4 + H_2O$. — Krystalle (aus Benzol). Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O; diese Krystalle verlieren den Alkohol nicht bei 100°, wohl aber bei 120°, und schmelzen bei 158—160°. Die aus Benzol sich ausscheidenden Krystalle schmelzen bei 194—195°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Benzol, wenig löslich in kochendem Alkohol. Beim Kochen mit rauch. HJ entsteht das Keton $C_{28}H_{22}O$ in zwei Modifikationen.

4. ***Diphenyl-2-Aethylpropandion, Aethyldibenzoylmethan*** $C_2H_5.CH(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 75 g $AlCl_3$ in die Lösung von 50 g Aethylmalonsäurechlorid in 500 g Benzol (Auger, *A. ch.* [6] 22, 351). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°; Siedep.: 230° bei 25 mm.

5. ***Bis-Methophenyl(4)-Propandion(1,3), p-Ditoluylmethan*** $CH_2(CO.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus Toluol, Malonsäurechlorid und $AlCl_3$ (Béhal, Auger, *Bl.* [3] 9, 699). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Wird durch Kochen mit konc. Natronlauge in p-Toluylsäure und p-Acetyltoluol zerlegt.

6. Diketone $C_{18}H_{18}O_2$.

1. ***Bis-p-Methophenylenbutandion(1,4), (s-)p-Ditoluyläthan, Di-p-Tolyläthylendiketon*** $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln eines Gemisches aus 100 g Toluol und 30 g Succinylchlorid auf 100 g $AlCl_3$, das mit CS_2 übergossen ist (Holleman, *R.* 6, 76; Claus, *B.* 20, 1377). Man giefst das Produkt in Wasser, entfernt CS_2 und Toluol durch Destillation im Dampfstrome und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Nadeln. Schmelzp.: 159°. Nicht flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Benzol. Liefert, beim Kochen mit Acetylchlorid, die Verbindung $C_{18}H_{16}O$ (s. u.). Beim Kochen mit Ammoniumacetat und Eisessig entsteht p-Ditolylpyrrol $C_{18}H_{17}N$. P_2S_5 erzeugt p-Ditolylthiophen $C_{18}H_{16}S$. Wird von verdünnter NHO_3 zu p-Toluylsäure oxydirt.

Verbindung $C_{18}H_{16}O$. *B.* Beim Kochen von p-Ditoluyläthan mit Acetylchlorid (Holleman, *R.* 6, 72). — Dünne, stark glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°.

Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_4 = CH_3.C_6H_4.CO.C(N.O):C(N.O).CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus 1 Thl. Cymol und 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (Landolph, *B.* 6, 937; Fittica, *A.* 172, 314; Holleman, *R.* 6, 63; *B.* 20, 3361). Man mengt die beiden Flüssigkeiten, durch Einleiten von Luft und sorgt, dass die Temperatur nicht über 50° steigt. Man giefst das Gemisch in kaltes Wasser, saugt den gebildeten halbflüssigen Niederschlag, nach mehrsündigem Stehen ab und krystallisirt ihn erst aus Alkohol und dann aus CS_2 um. Entsteht auch beim Schütteln von p-Methyltolylketon $CH_3.CO.C_6H_4.CH_3$ mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (Holleman). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Aceton und Eisessig. Beim Kochen mit Alkohol und (2 Mol.) KOH entstehen p-Toluylsäure, p-Toluylsäureester und NH_3. Auch mit Natriumamalgam und beim Kochen mit Alkohol und Zinnchlorürlösung entsteht p-Toluylsäure. Beim Kochen mit konc. HCl entstehen p-Toluylsäure, NH_3O und Oxalsäure. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 140° werden CO, CO_2, NH_4Cl und (2 Mol.) p-Toluylsäure gebildet. Geht, durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, in Ditoluyläthan über. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Koncentrirtes, alkoholisches NH_3 erzeugt p-Toluylamid und einen bei 162° schmelzenden Körper $C_{10}H_9N_3O_2$ (?) (Holleman).

2. ***Methyl-Bis-Methophenylpropandion (1, 3), Methylditoluylmethan*** $CH_3.CH(CO.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus Aethylmalonsäurechlorid, Toluol und $AlCl_3$ (Auger, *A. ch.* [6] 22, 352). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°; Siedep.; 240—250° bei 20 mm.

3. ***Keton*** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$.

Dibromderivat $C_{18}H_{16}Br_2O_3 = C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$ siehe Diphenylhexantetron $C_{18}H_{14}O_4$.

7. Ketone $C_{19}H_{20}O_2$.

1. ***Diphenylheptandion(1,7), αω-Dibenzoylpentan*** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von *αω*-Dibenzoylcapronsäureester mit alkoholischem Kali (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 347). $C_6H_5.CO.C_4H_8.CH(CO.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + 2KOH = C_{19}H_{20}O_2 + K_2CO_3 + C_2H_6O$. — Lange Nadeln (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 67 bis 68°. Siedet unter geringer Zersetzung oberhalb 300°. Mäfsig löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton. Liefert mit P_2O_5 bei 110—111° schmelzende **Krystalle** $C_{19}H_{18}O$ (K., P., *Soc.* 57, 28).

Dioxim $C_{19}H_{22}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OH).C_5H_{10}.C(N.OH).C_6H_5$. Kleine, glänzende Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 175—176° (KIPPING, PERKIN). Sehr schwer löslich in heifsem Benzol.

2. ***Bis-p-Aethophenylpropandion(1,3)*** $CH_2(CO.C_6H_4.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aethylbenzol, Malonsäurechlorid und $AlCl_3$ (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 700). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 42°. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ purpurviolett gefärbt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Natron, in p-Aethylbenzoësäure und das Keton $CH_3.CO.C_6H_4.C_2H_5$.

3. ***Bis-1,2-Dimethophenyl(4)-Propandion(1,3)*** $CH_2[CO.C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus o-Xylol, Malonsäurechlorid und $AlCl_3$ (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 700). — Schmelzp.: 138°.

4. ***Bis-1,3-Dimethophenyl(4)-Propandion(1,3)*** $CH_2[CO.C_6H_5(CH_3)_2]_2$. *B.* Wie bei dem 1,2-Derivat (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 701). — Prismen. Schmelzp.: 82°.

5. ***Bis-1,4-Dimethophenyl(2)-Propandion(1,3)*** $CH_2[CO.C_6H_3(CH_3)_2]_2$. Schmelzpunkt: 101—102° (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 702). Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht leicht in Benzol und Ligroïn.

8. Ketone $C_{20}H_{22}O_2$.

1. ***4,5-Diphenyloktandion(2,7)*** $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_2.CO.CH_3 \\ C_6H_5.\dot{C}H.CH_2.CO.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Benzylaceton, bei allmählichem Eintragen von 160 g Aluminiumamalgam in die Lösung von 100 g Benzylidenaceton in 500 ccm absol. Aether (HARRIES, ESCHENBACH, *B.* 29, 383). Man kocht das abfiltrirte Aluminium wiederholt mit Alkohol aus. — Trikline (KLAUTZSCH, *B.* 29, 384) Säulen (aus Eisessig). Schmelzp.: 161°; Siedep.: 335—340°; 221—222° bei 10 mm. 1 g löst sich in 17,5 ccm heifsem Alkohol und in 400 ccm Alkohol von 15°. Schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Mit Natriumäthylat entsteht das Keton $C_{20}H_{20}O$.

Dioxim $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_{20}H_{22}(N.OH)_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 235 bis 237° (HARRIES, ESCHENBACH).

2. ***Bis-Methyläthophenyläthandion, Cuminil*** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 6—8 Minuten langem Ueberleiten von trockenem Chlor über 2 g Cuminoïn $C_9H_{11}.CH(OH).CO.C_9H_{11}$ (BOESLER, *B.* 14, 325). Man behandelt Cuminoïn mit der theoretischen Menge CrO_3, gelöst in Eisessig (WIDMAN, *B.* 14, 610). — Schwefelgelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, etwas schwerer in Ligroïn. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Cuminilsäure $C_{20}H_{24}O_3$.

Cuminildioxim $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_9H_{11}.C(N.OH).C(N.OH).C_9H_{11}$. a. *α*-Derivat. *B.* Bei 6—8stündigem Kochen von Cuminil (gelöst in Holzgeist) mit (2—3 Mol.) $NH_3O.HCl$ und 2—3 Tropfen HCl (HOFFMANN, *B.* 23, 2065). — Blätter. Schmelzp.: 249°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Geht, durch Erhitzen mit absol. Alkohol, auf 140°, in das *β*-Derivat über.

Diacetylderivat $C_{24}H_{28}N_2O_4 = C_{20}H_{22}N_2O_2(C_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 127° (HOFFMANN). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

b. *β*-Derivat. *B.* Bei 10—12stündigem Erhitzen auf 140° von 1 Thl. *α*-Cuminildioxim mit 2 Thln. absol. Alkohol (HOFFMANN, *B.* 23, 2066). — Nadeln. Schmelzp.: 227°. Leicht löslich in Alkohol. — Das Diacetylderivat ist syrupförmig.

3. ***Bis-2,4-Dimethophenyläthandion, Di-m-Xylylenäthylenketon*** $C_2H_4[CO.C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus m-Xylol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1375). — Nadeln. Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert, bei der Oxydation, 2,4-Dimethylbenzoësäure.

Diisonitrosoderivat $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_2H_4[C(N.OH).C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Dixylylenäthylketon und NH_3O (CLAUS). — Schmelzp.: 140°.

4. ***Bis-1²,1⁵-Dimethophenylbutandion(1,4), Di-p-Xylylenäthylenketon*** $C_2H_4(CO.C_6H_3(CH_3)_2)_2$. *B.* Aus p-Xylol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1378). — Nadeln. Schmelzp.: 123°.

9. Ketone $C_{21}H_{24}O_2$.

1. ***Bis-p-Aethophenyl-2-Aethylpropandion, p-Diäthylbenzoyläthylmethan*** $C_2H_5.CH.(CO.C_6H_4.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Aethylmalonsäurechlorid, Aethylbenzol und $AlCl_3$ (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 353). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89°. Wird von Alkalien zerlegt in p-Aethylbenzoësäure und Propyläthylphenylketon.

2. ***Bis-1²,1⁴,1⁶-Trimethophenylpropandion(1,3)*** $CH_2[CO.C_6H_2(CH_3)_3]_2$. *B.* Aus Mesitylen, Malonsäurechlorid und $AlCl_3$ (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [3] 9, 702). — Schmelzp.: 96—97°.

10. Ketone $C_{22}H_{26}O_2$.

1. ***Diphenyldekandion(1,10), Dibenzoyloktan*** $C_8H_{16}(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Sebacylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 363). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89°.

2. ***Bis-1²,1⁴,1⁵-Trimethophenylbutandion(1,4), Dipseudocumyläthylenketon*** $C_2H_4(CO.C_6H_2(CH_3)_3)_2$. *B.* Aus Pseudocumol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1378). — Krystalle. Schmelzp.: 120°. Liefert, bei der Oxydation, 2,4,5-Trimethylbenzoësäure.

3. ***Bis-1²,1⁴,1⁶-Trimethophenylbutandion(1,4)*** $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_2(CH_3)_3$. **Dimesityldinitrosacyl** $C_{22}H_{22}N_2O_4 = \begin{matrix}(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C:NO \\ (CH_3)_3.C_6H_2.CO.C:NO\end{matrix}$. *B.* Bei 20 Minuten langem Stehen von Acetylmesitylen mit konc. HNO_3 (BAUM, *B.* 28, 3211). — Grofse Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 141°. Beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge entsteht Mesitylencarbonsäure.

11. Dicymyläthylenketon $C_{24}H_{30}O_2 = C_2H_4(CO.C_6H_3(CH_3,C_3H_7))_2$.

B. Aus Cymol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1378). — Dickflüssig. Siedet gegen 320°.

F. Diketone $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. 6-Phenylindandion, β-Phenyl-αγ-Diketohydrinden $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH.C_6H_5$.

B. Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer warmen Lösung von 22 g Benzylidenphtalid in 200 ccm Holzgeist mit einer Lösung von 3 g Natrium in Holzgeist (NATHANSON, *B.* 26, 2576). Entsteht, in geringer Menge, beim Kochen von o-Desoxybenzoïncarbonsäuremethylester mit alkoholischem Kali (N.). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., in Soda und NH_3. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. N_2O_3 erzeugt Bisphenyldiketohydrinden $C_{30}H_{18}O_4$. Beim Kochen mit Benzoylchlorid wird Phenylbenzoyldiketohydrinden gebildet. — $Na.C_{15}H_9O_2$. Rothe Nadeln.

Dioxim $C_{15}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{C:N.OH}_{C:N.OH}\rangle CH.C_6H_5$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 193—196° (NATHANSON).

6-Phenyl-6-Chlordiketohydrinden $C_{15}H_9ClO_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CCl.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Phenyldiketohydrinden mit PCl_5 auf 100° (NATHANSON, *B.* 26, 2580). Man fällt mit Wasser. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114—116°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird durch alkoholisches NH_3 bei 100° kaum angegriffen. Anilin erzeugt Anilinophenyldiketohydrinden.

6-Phenyl-6-Bromdiketohydrinden $C_{15}H_9BrO_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CBr.C_6H_5$. *B.* Aus Phenyldiketohydrinden und Brom, beides gelöst in $CHCl_3$ (NATHANSON, *B.* 26, 2579). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 105°.

Dinitrophenyldiketohydrinden $C_{15}H_8N_2O_6 = C_{15}H_8O_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 g Phenyldiketohydrinden in 5 ccm gekühlte rauch. HNO_3 (NATHANSON, *B.* 26, 2581). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 128—131°.

6-Anilino-6-Phenyldiketohydrinden $C_{21}H_{15}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C(C_6H_5).NH.C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade von 2,5 g 6-Phenyl-6-Chlordiketohydrinden

mit 1 g Anilin (NATHANSON, *B.* 26, 2580). — Goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 210—211°.

Thiocarbonyldesoxybenzoïn $C_{15}H_{10}SO$ s. S. 221.

2. Ketone $C_{16}H_{12}O_2$.

1. ***6,6-Methylphenylindandion, β-Methylphenyldiketohydrinden*** $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C(CH_3).C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Natriumphenyldiketohydrinden mit CH_3J und Holzgeist (NATHANSON, *B.* 26, 2579). — Würfel. Schmelzp.: 154—155°.

2. ***6³-Methophenylindandion, m-Tolyldiketohydrinden*** $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CH.C_6H_4.CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei einstündigem Erwärmen von 23 g m-Xylalphtalid $C_6H_4\langle{C\langle CH.C_6H_4.CH_3 \atop CO.O}$, suspendirt in Holzgeist, mit der Lösung von 3 g Natrium in Holzgeist (BRAUN, *B.* 28, 1388). — Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 134—135°. Löslich in Alkalien. HNO_2 erzeugt Bistolyldiketohydrinden $C_{32}H_{22}O_4$.

Dioxim $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4\langle{C(N.OH) \atop C(N.OH)}\rangle C_8H_8$. Krystalle. Schmilzt bei 222° unter Zersetzung (BRAUN). — Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol.

Tolyl-6-Chlordiketohydrinden $C_{16}H_{11}ClO_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CCl.C_7H_7$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von m-Tolyldiketohydrinden in $CHCl_3$ (BRAUN, *B.* 28, 1389). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93°.

Tolyl-6-Bromdiketohydrinden $C_{16}H_{11}BrO_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CBr.C_7H_7$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88° (BRAUN).

Tolyl-6-Anilinodiketohydrinden $C_{22}H_{17}NO_2 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle N(NH.C_6H_5).C_7H_7$. *B.* Bei kurzem Kochen von Tolylchlor- oder -bromdiketohydrinden mit Anilin (BRAUN, *B.* 28, 1390). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°.

3. Ketone $C_{17}H_{14}O_2$.

1. ***6,6-Aethylphenylindandion, β-Aethylphenyldiketohydrinden*** $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C(C_2H_5).C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Natriumphenyldiketohydrinden mit C_2H_5J und Alkohol (NATHANSON, *B.* 26, 2579). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 103—103,5°.

2. ***6-Methyl-6³-Methophenylindandion, Methyl-m-Tolyldiketohydrinden*** $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C(CH_3).C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des m-Tolyldiketohydrindens und CH_3J (BRAUN, *B.* 28, 1391). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97°.

4. 6-Aethyl-6³-Methophenylindandion, Aethyl-m-Tolyldiketohydrinden $C_{18}H_{16}O_2$

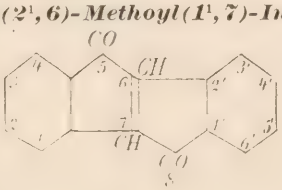
$= C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C(C_2H_5).C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalze des m-Tolyldiketohydrindens und C_2H_5J (BRAUN, *B.* 28, 1391). — Schmelzp.: 63—65°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Diphenylhexenoldion $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.CO.CH:CH.C_6H_5$ siehe Tetraketon $C_{18}H_{14}O_4$.

G. Diketone $C_nH_{2n-22}O_2$.

I. Diketone $C_{16}H_{10}O_2$.

1. ***Phenyl(2¹,6)-Methoyl(1¹,7)-Indanon(5), Diphensuccindon, Dibenzyldicarbonid***



. *B.* Beim Erwärmen auf 130° von 1 Thl. α- oder

besser β-Diphenylbernsteinsäure mit 8 Thln. Vitriolöl (Reimer, *B.* 14, 1806; Roser, *A.* 247, 153). $\frac{C_6H_5.CH.CO_2H}{C_6H_5.CH.CO_2H} = C_{16}H_{10}O_2 + 2H_2O$. Man fällt die Lösung durch Wasser. — Glänzende, zugespitzte Prismen (aus Alkohol). Schmelzp: 202°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol. Beim Erwärmen mit konc. Natronlauge löst sich das meiste Diphensuccindon, und ein kleiner Theil wandelt sich in unlösliches Isodiphensuccindon um. Geht, durch Erhitzen mit HJ (und Phosphor) auf 180°, in Diphensuccinden $C_{14}H_{14}$ über.

Isodiphensuccindon $(C_{16}H_{10}O_2)_x$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, beim Erwärmen von Diphensuccindon mit konc. Natronlauge (Roser, *A.* 247, 154). — Glänzendes Pulver. Schmelzp.: 280—290°. Fast unlöslich in Natronlauge und in kochendem Alkohol, löslich in $CHCl_3$.

Dioxim $C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_{16}H_{10}(N.OH)_2$. *B.* Aus Diphensuccindon und $NH_3O.HCl$ (Roser, *A.* 247, 155). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 254°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in heifsem Alkohol.

2. ***6-Phenomethenylindandion, Benzylidendiketohydrinden*** $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Diketohydrinden (s. S. 274) mit Benzaldehyd auf 120° (W. Wislicenus, Kötzle, *A.* 252, 75). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Wird durch verd. Alkalien in Benzaldehyd und Diketohydrinden zerlegt. Daher entstehen auch mit Phenylhydrazin nur die Phenylhydrazone des Benzaldehyds und des Diketohydrindens.

2. 2,6-Diphenylpyron

2,6-Diphenylpyron $C_{17}H_{12}O_2 = \frac{C(C_6H_5).O.C.C_6H_5}{\ddot{C}H-CO-\ddot{C}H}$. *B.* Beim Schmelzen von Diphenylpyroncarbonsäure $C_{18}H_{12}O_4$ oder bei 15stündigem Erhitzen von Dehydrobenzoylessigsäure $C_{18}H_{12}O_4$ mit konc. Salzsäure auf 230—260° (Feist, *B.* 23, 3735). Entsteht, neben Diphenylpyroncarbonsäure, beim Erhitzen von Chlordehydrobenzoylessigsäure mit Schwefelsäure (von 80 %) auf 130—150° (Feist). — Asbestartige, feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 138,5—139,5°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und warmem Benzol. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt intensiv violett.

$\alpha\alpha$-**Diphenylpyrindon** $C_{17}H_{13}NO = \frac{C_6H_5.C.NH.C.C_6H_5}{\ddot{C}H.CO.\ddot{C}H}$. *B.* Beim Erhitzen von Dehydrobenzoylessigsäure $C_{18}H_{12}O_4$ mit einem grofsen Ueberschuss von alkoholischem NH_3 auf 160° (Feist, *B.* 23, 3736). — Schmelzp.: 267°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien.

H. Diketone $C_nH_{2n-26}O_2$.

I. Diketone $C_{20}H_{14}O_2$.

1. ***Bis-m-Phenomethoylphen, Isophtalophenon, m-Phenylendiphenylketon*** $C_6H_4(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben m-Benzoylbenzoësäurechlorid $C_{14}H_9O_2.Cl$, beim Behandeln von Isophtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ mit Benzol und Chloraluminium (Ador, *B.* 13, 320). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99,5—100°. Destillirbar. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, nur Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° wird ein flüssiger Kohlenwasserstoff gebildet, der oberhalb 360° destillirt.

Oxim $C_{20}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.C(N.OH).C_6H_5$. Kleine Warzen. Schmelzp.: 201° (Nölting, Kohn, *B.* 19, 146). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dioxim $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4[C(C_6H_5).N.OH]_2$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 70—75° (Münchmeyer, *B.* 19, 1849).

Dinitroisophtalophenon $C_{20}H_{12}N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(CO.C_6H_5)_2$ (?). *B.* Beim Auflösen von Isophtalophenon in rauchender Salpetersäure entstehen zwei isomere Dinitroderivate. Die α-Modifikation entsteht vorzugsweise bei stärkerem Erwärmen, die β-Modifikation besonders bei kurzem Erwärmen im Wasserbade (Ador).

a. α-Modifikation. Krystallinisch. Schmilzt gegen 200°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, wenig löslich in Eisessig.

b. β-Modifikation. Amorph. Schmelzp.: 100° (?). Löslicher in Alkohol und Essigsäure als die α-Form.

Diaminoisophtalophenon $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2(CO.C_6H_5)_2$ (?). a. α-Modifikation. *B.* Aus α-Dinitroisophtalophenon mit Zinn und Essigsäure (Ador).

b. β-Modifikation. *B.* Aus β-Dinitroisophtalophenon (ADOR). — Amorph. Fängt bei 70° an sich zu zersetzen. Löslich in Alkohol und Essigsäure.

2. ***Bis-p-Phenomethoylphen, Dibenzoylbenzol, Terephtalophenon, p-Phenylendiphenylketon*** $C_6H_4(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Dibenzylbenzol $C_6H_4(CH_2.C_6H_5)_2$ mit Chromsäure und Essigsäure (ZINCKE, *B.* 9, 31). Man oxydirt α-Dibenzylbenzol mit mäfsig verdünnter Salpetersäure (WEHNEN, *B.* 9, 309). Aus Terephtalylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 147); MÜNCHMEYER (*B.* 19, 1847) verwendet 5 g Terephtalylchlorid, 20 g Benzol und 7 g $AlCl_3$, gelöst in 21 g Ligroïn. — Flache Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159—160°. Nicht unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in $CHCl_3$ und Eisessig. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in den zweisäurigen Alkohol $C_{20}H_{18}O_2$ über.

Oxim $C_{20}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.C(N.OH).C_6H_5$. Kleine Warzen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 212—213° (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 147).

Dioxim $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4[C(C_6H_5).N.OH]_2$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 235° (MÜNCHMEYER, *B.* 19, 1847).

Chlorid $C_{20}H_{14}Cl_4 = C_6H_4(CCl_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus p-Dibenzoylbenzol und PCl_5 (WEHNEN). — Monokline (?) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 91—92°. Sehr unbeständig. Zerfällt, beim Behandeln mit Wasser, Alkohol oder Eisessig, in HCl und p-Dibenzoylbenzol.

3. ***β-Dibenzoylbenzol.*** *B.* Bei der Oxydation von β-Dibenzylbenzol mit CrO_3 + Essigsäure (ZINCKE, *B.* 9, 32). — Grofse, gelbliche, rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol, Aether oder $CHCl_3$). Schmelzp.: 145—146°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dimethylaminodibenzoylbenzol $C_{22}H_{19}NO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_3(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus (1 Mol.) Benzoylchlorid und (2 Mol.) Dimethylanilin bei 150—180° (MICHLER, DUPERTUIS, *B.* 19, 1901). — Krystalle. Schmelzp.: 55°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hexamethyltriaminodibenzoylbenzol $C_{26}H_{29}N_3O_2 = N(CH_3)_2.C_6H_3[CO.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in siedendes Dimethylanilin (MICHLER, *B.* 9, 717, 1898). — Citronengelbe, monokline Tafeln. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Alkohol. Indifferent.

Hexaäthyltriaminobenzoylbenzol $C_{32}H_{41}N_3O_2 = N(C_2H_5)_2.C_6H_3[CO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in, fast zum Kochen erhitztes, Diäthylanilin (MICHLER, GRADMANN, *B.* 9, 1913). — Trikline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°.

Bis-Phenomethoylphendiol, Dioxydibenzoylbenzol $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5.CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. a. Dibenzoresorcin. *B.* Der Dibenzoylester entsteht bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Resorcindibenzoat und Benzoylchlorid mit festem Chlorzink (DOEBNER, *A.* 210, 259). — Das freie Dibenzoresorcin erhält man durch Verseifen des Dibenzoylesters mit alkoholischem Kali. Es krystallisirt (aus Alkohol) in grofsen Blättern. Schmelzp.: 149°. Unlöslich selbst in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, in Aether, CS_2, Benzol. Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung (charakteristisch).

Diacetat $C_{24}H_{18}O_6 = (C_7H_5O)_2.C_6H_2(C_2H_3O_2)_2$. Derbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150° (DOEBNER). Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und heifsem Alkohol.

Dibenzoat $C_{34}H_{22}O_6 = (C_7H_5O)_2.C_6H_2(C_7H_5O_2)_2$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). Schmelzp.: 151° (D.). Unlöslich in Wasser und in kalten Alkalien.

b. Dibenzohydrochinon. *B.* Der Dibenzoylester entsteht beim Eintragen von Chloraluminium in ein, auf 190—200° erhitztes, Gemenge von Hydrochinondibenzoat und Benzoylchlorid (DOEBNER, *A.* 210, 264). — Gelbe, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 207°. Schwer löslich in kaltem Albohol. Die Lösung in Alkalien ist blutroth gefärbt. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz von Eisenchlorid, schwarzgrün. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, in der Wärme, mit Spiegelbildung.

Dibenzoat $C_{34}H_{22}O_6 = (C_7H_5O_2)_2.C_{20}H_{12}O_2$. Farblose Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 146° (DOEBNER). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Trioxydibenzoylbenzol $C_{20}H_{14}O_5 = (OH)_3.C_6H(CO.C_6H_5)_2$. **Dibenzoylphloroglucintrimethyläther** $C_{23}H_{20}O_5 = C_{20}H_{11}O_5(CH_3)_3$. *B.* Durch Erwärmen von 3 g Phloroglucintrimethyläther mit 9 g Benzoylchlorid, 5 g $ZnCl_2$ und 50 ccm Benzol (CIAMICIAN,

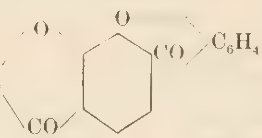
Silber, *B.* 27, 1499). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig.

m-Dixanthon $C_{20}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Entsteht, neben α- und β-Oxydixanthon, bei der Destillation von (2 Mol.) Salicylsäure mit (1 Mol.) Resorcin und Essigsäureanhydrid (Kostanecki, Seidmann, *B.* 25, 1655). Entsteht, auch bei der Destillation von α- oder β-Oxydixanthon mit Salicylsäure und Essigsäureanhydrid (K., S.). Man kocht das Destillat mit Alkohol, wobei das Dixanthon zum gröfsten Theil ungelöst bleibt. — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 256°. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt grün.

Oxydixanthon $C_{20}H_{10}O_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H(OH)\left\langle\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (?). a. α-Derivat. Entsteht, neben 1,3-Isoeuxanthon $C_{13}H_8O_4$, bei der Destillation eines Gemisches aus (1 Mol.) Phloroglucin oder Resorcin (Kostanecki, Seidmann, *B.* 25, 1655) und (1 Mol.) Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid (Kostanecki, Nessler, *B.* 24, 3981). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 258°. Sehr löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{22}H_{12}O_6 = C_{20}H_9O_4(O.C_2H_3O)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213° (Kostanecki, Seidmann, *B.* 25, 1656). Leicht löslich in Eisessig.

b. β-Derivat. *B.* Entsteht, in geringer Menge, bei der Darstellung von α-Oxydixanthon aus Salicylsäure und Phloroglucin (Kostanecki, Seidmann, *B.* 25, 1656). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 326°. Schwer löslich in Eisessig. Liefert kein Acetylderivat.

o-Dixanthon $C_{20}H_{10}O_4 = C_6H_4$  . *B.* Entsteht, neben 4-Oxyxanthon (CO:O:OH = 1:2:3), bei der Destillation von (1 Mol) Brenzkatechin mit (2 Mol.) Salicylsäure und Essigsäureanhydrid (Dreher, Kostanecki, *B.* 26, 75). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 317°.

2. Diketone $C_{21}H_{16}O_2$.

1. *B.* Bei der Oxydation von rohem Dibenzyltoluol $C_{21}H_{20}$ entstehen zwei ***Ketone*** $C_{21}H_{16}O_2$, die eine zähe, honiggelbe Masse bilden, bei 30—40 mm unzersetzt bei 300 bis 305° sieden und sich leicht in Alkohol, Aether u. s. w. lösen. Bei der Destillation, unter gewöhnlichem Druck zerfallen sie in Anthracen, Isoanthracen und in wenig H_2O, Toluol, Bittermandelöl, Anthrachinon (Zincke, Weber, *B.* 7, 1156).

2. ***Phenylphenylen-p-Tolyldiketon*** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3$. **Nitrophenylphenylen-p-Tolyldiketon** $C_{21}H_{15}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_4.CO.C_7H_7$. a. m-Nitroderivat. *B.* Aus dem Chlorid der m-Nitrobenzoyl-p-Benzoësäure $C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_4.COCl$ mit Toluol (+ CS_2) und $AlCl_3$ (Limpricht, Lenz, *A.* 286, 320). — Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig.

b. p-Nitroderivat. *B.* Analog dem m-Nitroderivat (Samietz, *A.* 286, 332). — Schüppchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 236°. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Alkohol.

3. ***Phenyldibenzoylmethan*** $(C_6H_5.CO)_2.CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenyldibenzoylessigsäure im Vakuum auf 200° (Japp, Sander, *Soc.* 69, 742). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120°; Siedep.: 300—305° bei 15 mm. Unlöslich in Alkalien.

3. Diketon $C_{22}H_{18}O_2$.

1. ***1,2,4-Triphenylbutandion(1,4), Desylacetophenon*** $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$. *B.* Bei 1¼ stündigem Kochen von 31 g Benzoïn mit 18 g Acetophenon, 4 g KCN, 75 g H_2O und 75 g Alkohol (Smith, *Soc.* 57, 644; *B.* 26, 61). $C_6H_5.CO.CH(OH).C_6H_5 + CH_3.CO.C_6H_5 = C_{22}H_{18}O_2 + H_2O$. Man giefst die flüssige Schicht ab; das rückständige Oel erstarrt bald. Man presst es ab und kocht es mit Alkohol, wobei etwas des Körpers $C_{29}H_{22}O_2$ ungelöst bleibt. — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Wird von verdünnten Alkalien und Säuren nicht angegriffen. Wird von kaltem Vitriolöl in Triphenylfuran $C_{22}H_{16}O$ umgewandelt. Mit NH_3 entsteht bei 150° Triphenylpyrrolin $C_{22}H_{17}N$. P_2S_5 erzeugt Triphenylthiophen. Beim Kochen mit Hydrazin und Eisessig entstehen 3,4,6-Triphenyldihydropyridazin, Desylacetophenonhydrazid und 3,4,6-Triphenylhydrazin (Smith, *A.* 289, 318). Mit (1 Thl.) Phenylhydrazin entsteht 1,3,4,6-Tetra-

phenyldihydropyridazin. Mit überschüssigem Phenylhydrazin erfolgt Zerlegung in Tetraphenylpyrrolin $C_{22}H_{18}N.C_6H_5$, NH_3 und Anilin.

Desylacetophenonhydrazid $C_{22}H_{20}N_2O = C_{22}H_{17}O.N_2H_3$. *B.* Entsteht, neben 3,4,6-Triphenylhydrazin und 3,4,6-Triphenyldihydropyridazin (s. d.), beim Kochen von (1 Mol.) Desylacetophenon mit (1 Mol.) Hydrazin (und Eisessig) (Smith, *A.* 289, 319). Man fällt die nach, dem Abfiltriren des Triphenyldihydropyridazins erhaltenen, Mutterlaugen durch Wasser, wobei sich zuerst das Desylacetophenonhydrazid abscheidet. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Mäfsig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

Oxim $C_{22}H_{19}NO_2 = C_{22}H_{18}O:N.OH$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 1 Mol. Desylacetophenon mit 3 Mol. $NH_3.HCl$, 3 Mol. Natriumacetat und Eisessig (Smith, *Soc.* 57, 650). — Krystalle. Schmelzp.: 151°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht löslich in heifsem Eisessig.

Dioxim $C_{22}H_{20}N_2O_2 = C_{22}H_{18}(N.OH)_2$. *B.* Bei vierstündigem Kochen von 1 Mol. Desylacetophenon (gelöst in Alkohol) mit $2^1/_2$ Mol. $NH_3O.HCl$ und 6 Mol. NaOH beide in wenig Wasser gelöst (Smith, *Soc.* 57, 651). Man verjagt den Alkohol theilweise, versetzt den Rückstand mit Wasser (wodurch Monoxim gefällt wird) und fällt aus dem Filtrate, durch HCl, das Dioxim. — Krystallinisch. Schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkalien.

2. ***Acetophenonbenzil*** $C_{22}H_{18}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C(OH).CH_2.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.CO \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln eines äquivalenten Gemisches aus Acetophenon und Benzil mit überschüssiger Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (Japp, Miller, *B.* 18, 187). Man hebt, nach einigen Tagen, die gebildete, feste Masse ab, wäscht sie mit Wasser ab und übergiefst sie mit Aether, wodurch Acetophenonbenzil gelöst wird, während Anhydroacetophenon ungelöst bleibt. — Schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol. Entwickelt, in der Wärme, Acetophenon.

4. Ketone $C_{23}H_{20}O_2$.

1. ***Dibenzoylmesitylen*** $(C_6H_5.CO)_2.C_6H(CH_3)_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von je 3—4 g $AlCl_3$ in ein auf 150° erhitztes Gemisch aus 30 g Benzoylmesitylen $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3$ und 80 g Benzoylchlorid (Louise, *A. ch.* [6] 6, 234). — Schiefe Prismen (aus Aceton + $CHCl_3$). Schmelzp.: 117°. Siedet gegen 300°.

2. ***1,3,5-Triphenylpentandion(1,5), Benzaldiacetophenon*** $C_6H_5.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Bei $^1/_4$-stündigem Kochen von 10 g Benzaldehyd mit 30 g Acetophenon, 100 g Alkohol und 25 g Natronlauge (von 40%) (Kostanecki, Rossbach, *B.* 29, 1493). Aus Diphenylpropenon, Acetophenon und alkoholischer Natronlauge (K., R.). — Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Zerfällt, bei der Destillation, glatt in Acetophenon und Diphenylpropenon. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge, in Acetophenon und β-Dibenzaltriacetophenon.

2-Oxybenzaldiacetophenon $C_{23}H_{20}O_3 = OH.C_6H_4.CH(CH_2.CO.C_6H_5)$. *B.* Entsteht, neben wenig 2-Oxybenzalacetophenon, bei 24 stündigem Stehen von (1 Thl.) Salicylaldehyd und (2 Thln.) Acetophenon, gelöst in (10 Thln.) Alkohol, mit der Lösung von (2 Thln.) NaOH in (2 Thln.) Wasser (Cornelson, Kostanecki, *B.* 29, 242). Man giefst in viel Wasser, wobei nur 2-Oxybenzaldiacetophenon ausfällt. Bei 24 stündigem Stehen von 1 Thl. 2-Oxybenzal acetophenon und 1 Thl. Acetophenon, gelöst in Alkohol, mit 2 Thln. NaOH, gelöst in wenig Wasser (C., K.). — Dünne Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, ziemlich schwer in CS_2. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, glatt in Acetophenon und Salicylaldehyd.

Aethyläther $C_{25}H_{24}O_3 = C_{23}H_{19}O_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Oxybenzaldiacetophenon, KHO und C_2H_5Br; aus Aethyläthersalicylaldehyd, Acetophenon und alkoholischem Natron (Kostanecki, Rossbach, *B.* 29, 1490). — Lange, dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°.

Acetylderivat $C_{25}H_{22}O_4 = C_{23}H_{19}O_2.OC_2H_3O$. Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt 83—84° (Cornelson, Kostanecki).

5-Brom-2-Oxybenzaldiacetophenon $C_{23}H_{19}BrO_3 = OH.C_6H_3Br.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben 5-Brom-2-Oxybenzalacetophenon (s. d.), aus 5-Bromsalicylaldehyd und Acetophenon, gelöst in Alkohol, und Natronlauge (Cornelson, Kostanecki, *B.* 29, 243). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°.

Acetylderivat $C_{25}H_{21}BrO_4 = C_{23}H_{18}BrO_2.OC_2H_3O$. Dicke Säulen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 107° (Cornelson, Kostanecki).

5. Duryldibenzoyl $C_{24}H_{22}O_2 = (CH_3)_4.C_6(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Durol oder Benzoylduryl $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$ mit Benzoylchlorid und Chloraluminium (Friedel, Crafts, *A. ch.* [6] 1, 512). — Kleine Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 269—270°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 380°. Sublimirbar. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, löslich in Benzol. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und Durol $C_{10}H_{14}$.

6. Keton $C_{25}H_{24}O_2 = C_6H_5.CH(CH_2.CO.C_6H_4.CH_3)_2$.

2-Oxybenzaldi-Methyl-p-Tolylketon $C_{25}H_{24}O_3 = OH.C_6H_4.CH(CH.CO.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben 2-Oxybenzal-Aethyl-p-Tolylketon (s. d.), aus Salicylaldehyd und Methyl-p-Tolylketon, gelöst in Alkohol, und konc. Natronlauge (Cornelson, Kostanecki *B.* 29, 243). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131—132°.

Acetylderivat $C_{27}H_{24}O_4 = C_{25}H_{21}O_2.OC_2H_3O$. Prismen. Schmelzp.: 95° (Cornelson, Kostanecki).

7. Phenacyldesoxycuminoïn $C_{28}H_{30}O_2 = (CH_3)_2CH.C_6H_4.CO.CH(CH_2.CO.C_6H_5).C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *B.* Bei 3—5stündigem Kochen von 3 g Cuminoïn, 1,3 g Acetophenon und 0,5 g KCN mit 12 g Alkohol und 6 g Wasser (Smith, *A.* 289, 321). Man zieht das Produkt mit Alkohol aus. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Aether und Benzol. Beim Stehen der Lösung in Vitriolöl entsteht $\alpha\beta$-Dicymyl-α^1-Phenylfuran $C_{28}H_{28}O$. Wird, beim Erhitzen mit Anilin, im Rohr, nicht verändert. Beim Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig entsteht Dicumyldiphenyldihydropyridazin $C_{34}H_{34}N_2$.

I. Diketone $C_nH_{2n-28}O_2$.

1. Ketone $C_{22}H_{16}O_2$.

1. ***1,2,4-Triphenylbutendion(1,4), $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol, Anhydroacetophenonbenzil*** $C_6H_5.CO.C(C_6H_5):CH.CO.C_6H_5$. *B.* Man löst 70 g Acetophenon und 105 g Benzil in möglichst wenig heifsem Alkohol, kühlt ab, giefst die Lösung von 20 g KOH in 300 g Alkohol und 30 g H_2O hinzu und erwärmt, bis alles Benzil gelöst ist (Japp, Miller, *B.* 18, 188; Japp, Klingemann, *Soc.* 57, 673). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol); kleine, trimetrische (Tutton, *Soc.* 57, 715) Prismen (aus $CHCl_3 + CS_2$). Schmelzp.: 129°. Sehr wenig löslich in Aether und in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol. Wird von HJ zu Triphenylfuran $C_{22}H_{16}O$ reducirt. Wandelt sich bei 310° in das isomere Anhydrid einer Säure $C_{22}H_{18}O_3$ um; bei der Destillation zerfällt dieses Anhydrid weiter in CO und das Keton $C_{21}H_{16}O$. Verbindet sich mit alkoholischem Ammoniak zu Dibenzoylstyrolimid $C_{22}H_{17}NO$. Mit Methylamin entsteht Methyltriphenylpyrrholon $C_{23}H_{19}NO$ (in zwei isomeren Formen). Aehnlich wirken andere Basen, nur wird (z. B. mit Propylamin) daneben noch Isodibenzoylstyrol gebildet. Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol (auf 150°) entstehen Benzoësäure und ein Körper $C_{15}H_{11}NO$, der bei 73—75° schmilzt (J., Kl., *Soc.* 57, 710). Beim Kochen mit Phenylhydrazin und Alkohol entstehen die Derivate $C_{28}H_{22}O_2$, $C_{21}H_{16}N_2$ und $C_{28}H_{22}N_2O$. In eisessigsaurer Lösung erzeugt Phenylhydrazin die Derivate $C_{36}H_{30}N_4O$ und $C_{28}H_{22}N_2$.

Pentabromid (?) $C_{22}H_{16}O_2.Br_5$ (?). Dibenzoylstyrol nimmt, in der Kälte, Brom auf (Japp, Miller, *B.* 18, 189; Japp, Klingemann, *Soc.* 57, 711). Es entstehen, grofse, röthliche Krystalle (aus $CHCl_3$), die, beim Kochen mit Alkohol, Dibenzoylstyrol regeneriren. In Gegenwart von Feuchtigkeit wirkt das Brom substituirend, und man erhält Tribromtriphenylfuran $C_{22}H_{13}Br_3O$, das bei 198° schmilzt, sich nicht in Alkohol und nur schwer in Eisessig löst.

Nitrodibenzoylstyrol $C_{22}H_{15}(NO_2)O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dibenzoylstyrol mit konc. HNO_3; beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Triphenylfuran mit konc. HNO_3 (Japp, Klingemann, *Soc.* 57, 675). — Dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 155°.

Phenacyldesoxypiperonoïn $C_{24}H_{18}O_6 = C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_6H_3:O_2:CH_2).CO.C_6H_3:O_2:CH_2$. *B.* Bei 2½stündigem Kochen von 8 g Piperonoïn mit 3,2 g Acetophenon, 1 g KCN, 40 g Alkohol und 25 g Wasser (Smith, *A.* 289, 324). Man zieht das Produkt mit Alkohol aus. — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 156°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Beim Aufkochen mit Phenylhydrazin (und Eisessig) entsteht Dipiperyldiphenyldihydropyridazin.

Dibenzoylstyrolimid $C_{22}H_{17}NO$. *B.* Beim Vermischen einer heifsen, alkoholischen Lösung von $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol mit überschüssigem, konc. alkoholischem NH_3 (Japp,

Klingemann, *Soc.* 57, 691). — Trimetrische (Tutton, *Soc.* 57, 719) Tafeln. Schmilzt bei 180°, dabei in das isomere Triphenylpyrrholon übergehend. Dieselbe Umwandlung erfolgt durch Erhitzen mit Säuren oder mit Phenylhydrazin.

Bromid $C_{22}H_{17}NO.Br_2$. Gelbe Nädelchen (aus $CHCl_3$) (Japp, Klingemann, *Soc.* 57, 693). Schmilzt, unter starker Zersetzung, bei 199°. Beim Kochen mit alkoholischem Kali resultirt Triphenylpyrrholon.

Isodibenzoylstyrol $C_{22}H_{16}O_2$. *B.* Entsteht, neben Propyltriphenylpyrrholon, beim Erhitzen von $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol mit überschüssigem, alkoholischem Propylamin auf 100° (Japp, Klingemann, *Soc.* 57, 706). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 197—198°. Schwer löslich in heifsem Alkohol. Die Lösung von wenig Isodibenzoylstyrol in Vitriolöl ist gelblichgrün und wird später roth.

2. ***Phenyl(6)-Phenomethyl(6)-Indandion, 6,6-Benzylphenyldiketohydrinden*** $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes des Phenyldiketohydrindens mit Benzylchlorid (und Alkohol) (Braun, *B.* 28, 1392). — Krystalle. Schmelzp.: 105—106°.

K. Diketone $C_nH_{2n-30}O_2$ bis $C_nH_{2n-34}O_2$.

1. 2,3,4-Triphenyl-5-Acetyl-1-Cyclohexenon(6) $C_{26}H_{22}O_2 = CH_3.CO.CH\langle{CO.CH:C(C_6H_5) \atop CH(C_6H_5).CH(C_6H_5)}\rangle$. *B.* Zu 5,3 g Desoxybenzoïn, gelöst in wenig Alkohol, gieſst man die Lösung von 0,7 g Natrium in 7 g Alkohol, fügt, unter Kühlung, 5 g Benzylidenacetylaceton hinzu und lässt einige Tage stehen (Knoevenagel, Werner, *A.* 281, 90). Man fällt mit verd. HCl. — Schmelzp.: 221°. Fast unlöslich in Aether und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

2. Dibenzoylbiphenyl $C_{26}H_{18}O_2 = C_{12}H_8(CO.C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht, neben Benzoylbiphenyl, beim Behandeln eines Gemenges von Biphenyl und Benzoylchlorid mit Chloraluminium (Wolf, *B.* 14, 2031). Das gleichzeitig gebildete Benzoylbiphenyl wird durch wenig heifsen Alkohol entfernt und der Rückstand aus viel Alkohol umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzp.: 218°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol, reichlich bei Siedehitze; leichter löslich in Aether. Wird von HJ und Phosphor in einen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{22}$ übergeführt. Liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 350°, eine bei 212° schmelzende Säure.

3. Diketone $C_{28}H_{22}O_2$.

1. ***Bidesyl, 1,2,3,4-Tetraphenylbutandion, Hydrooxylepiden*** ${C_6H_5.CH.CH.C_6H_5 \atop C_6H_5.CO.CO.C_6H_5}$. *B.* Entsteht, neben Lepiden, beim Kochen von oktaëdrischem Oxylepiden mit Essigsäure und Zink. Man fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Aether, der nur das Lepiden aufnimmt. Dieselben Produkte werden gebildet bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Dibenzoylstilben (Zinin, *Ж.* 7, 188; *J.* 1875, 409). Aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und Brommalonsäureester oder aus Desoxybenzoïn, Natriumäthylat und Bromdesoxybenzoïn $C_6H_5.CO.CHBr.C_6H_5$ (Knövenagel, *B.* 21, 1356). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 254—255°. Wird bei 2stündigem Kochen mit viel Alkohol löslich und schmilzt dann bei 260—261° (Fehrlin, *B.* 22, 553; Magnanini, Angeli, *B.* 22, 855). Löslich in 112 Thln. kochender Essigsäure. Unlöslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. Liefert, mit alkoholischem NH_3 bei 150°, Tetraphenylpyrrhol $C_{28}H_{21}N$. Wird durch Erhitzen mit konc. HCl auf 130—140° in Lepiden $C_{28}H_{20}O$ übergeführt (Magnanini, Angeli, *B.* 22, 855). Wird von Phenylhydrazin nicht verändert (Smith, *A.* 289, 327).

Hydrodichloroxylepiden $C_{28}H_{20}Cl_2O_2$. *B.* Entsteht, neben Dichlorlepiden bei längerem Kochen von „wenig löslichem" Dichloroxylepiden mit Zink und Essigsäure. Leichter gewinnt man diesem Körper beim Kochen von 1 Thl. nadelförmigem Dichloroxylepiden mit 20 Thln. Alkohol und Natriumamalgam, unter beständigem Zusatz von Essigsäure (Zinin, *Ж.* 7, 195; *J.* 1875, 413). — Flache Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzpunkt: 261°. Vollkommen unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in 205 Thln. kochender Essigsäure.

Hydrodibromoxylepiden $C_{28}H_{20}Br_2O_2$. *B.* Entsteht, neben Dibromlepiden, beim Behandeln von nadelförmigem oder wenig löslichem Dibromoxylepiden mit Zink und Essigsäure (ZININ, *Ж.* 7, 330; *J.* 1876, 425). — Feine Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether; löslich in 172 Thln. kochender Essigsäure.

Dioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$. *B.* Beim Erwärmen eines Gemenges von 25 Thln. Dibenzoylstilben und 20 Thln. Essigsäure mit einer Lösung von 12—15 Thln. CrO_3 in 150 Thln. Eisessig (ZININ, *Z.* 1871, 483). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 157°. 1 Thl. löst sich in 24 Thln. siedenden Alkohols (von 95 %). Wird von Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Chromsäure oxydirt zu Benzoësäure und Benzil. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in Desoxybenzoïn und Benzoësäure: $C_{28}H_{20}O_3 + 2KHO = C_{14}H_{12}O + 2C_7H_5O_2.K$.

Isodioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$. *B.* Beim Kochen von oktaëdrischem Oxylepiden mit einer Lösung von CrO_3 in Essigsäure (ZININ, *Ж.* 7, 190; *J.* 1875, 410). — Blättchen. Schmelzp.: 164°. Löslich in 10 Thln. kochendem Alkohol, in 4 Thln. kochender Essigsäure. Löst sich in Aether schwerer als in Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit alkoholischem Kali (Unterschied von der isomeren Verbindung).

Benzoyltriphenylpropionsäure, Oxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3 = (C_6H_5)_2.C(CO_2H).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Beim Auflösen von Tetraphenylcrotolakton in heißer, alkoholischer Kalilauge (ZININ, *Ж.* 5, 18). Bei der trockenen Destillation von Oxylepiden. Man zieht das Destillationsprodukt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und kocht den Rückstand mit alkoholischem Kali. Aus der alkalischen Lösung wird die Säure durch Essigsäure gefällt (ZININ, *J.* 1877, 397). — Monokline (TUTTON, *Soc.* 57, 747) Tafeln. Schmilzt bei 196°, dabei in harziges Oxylepiden übergehend; aus der Lösung dieses Harzes in Alkohol oder Aether krystallisirt nur Dibenzoylstilben. Löslich in 2 Thln. kochender Essigsäure. Löst sich leicht in Aether, viel weniger in Alkohol (in 3,5 Thln. kochendem Alkohol von 95 %) und krystallisirt daraus in Blättchen. Unlöslich in Wasser.

Dichloroxylepidensäure $C_{28}H_{20}Cl_2O_3$. *B.* Beim Auflösen von harzigem, leicht löslichem Dichloroxylepiden in kochendem, alkoholischem Kali (ZININ, *Ж.* 7, 191; *J.* 1875, 411). — Rhombische Blättchen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 182°. 1 Thl. löst sich in 16 Thln. kochender Essigsäure. Verliert bei 200° 1 Mol. H_2O und geht dann in harziges Dichloroxylepiden über.

Dibromoxylepidensäure $C_{28}H_{20}Br_2O_3$. *B.* Beim Auflösen von harzartigem Dibromoxylepiden in alkoholischem Kali (ZININ, *Ж.* 7, 330; *J.* 1876, 425). — Hexagonale Blättchen (aus Essigsäure).

2. ***Isobidesyl.*** *B.* Man löst (2 Atome) Natrium in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols, fügt (1 Mol.) Desoxybenzoïn hinzu, verdünnt die Lösung mit dem doppelten Volumen Aether und tröpfelt eine ätherische Jodlösung (1 Atom) hinzu (KNOEVENAGEL, *B.* 21, 1358). Entsteht auch aus Desoxybenzoïn, C_2H_5ONa und Bromdesoxybenzoïn (KN.). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—161°. Leicht löslich in heißem Alkohol oder Aether, schwer in Ligroïn. Zersetzt sich, bei der Destillation, unter Abspaltung von Benzaldehyd und Desoxybenzoïn. Liefert, mit alkoholischem NH_3 bei 150°, Tetraphenylpyrrol $C_{28}H_{21}N$.

Verbindung $C_{56}H_{47}N_3O_4$. *B.* Bei 4stündigem Kochen von Isobidesyl mit 3—4 Mol. salzsaurem Hydroxylamin, 2 Mol. Kalilauge und Alkohol (KNOEVENAGEL, *B.* 21, 1360). — Amorph. Schmelzp.: 110—112°. Aeußerst löslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

4. 1,5-Desoxybenzoïnbenzylidenacetophenon $C_{29}H_{24}O_2 =$

$C_6H_5.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO.C_6H_5\\CH(C_6H_5).CO.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Entsteht, neben einer in Wasser löslichen Verbindung vom Schmelzp.: 152—154°, beim Eintragen von 1 g Ketophenylparakophenon in eine, mit 0,6 g Desoxybenzoïn versetzte, Lösung von 0,2 g Natrium in 2,5 g Alkohol (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* 281, 49). Bei allmählichem Eintragen von 10 g Benzylidenacetophenon in eine, mit 10 g Desoxybenzoïn versetzte, Lösung von 1 g Natrium in 30 ccm Alkohol (K., S.). — Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in Aether u. s. w. Mit Hydroxylamin entsteht bei 140° 2,3,4,6-Tetraphenylpyridin.

Oxim $C_{29}H_{25}NO_2 = C_{29}H_{24}O:N.OH$. Schmelzp.: 212° (KNOEVENAGEL, SCHMIDT, *A.* 281, 51). Unlöslich in Ligroïn. Salzsäuregas erzeugt 2,3,4,6-Tetraphenylpyridin.

Desoxybenzoïn-p-Cinnamylanisol, Desoxybenzoïnbenzyliden-p-methoxyacetophenon $C_{30}H_{26}O_3 = C_6H_5.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO.C_6H_4.OCH_3\\CH(C_6H_5).CO.C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Aus (1 Mol.) Cinnamylanisol

und (1 Mol.) Desoxybenzoïn, gelöst in Alkohol, und alkoholischem Kali (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* 281, 59). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 206°. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Ligroïn, sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

L. Diketone $C_nH_{2n-36}O_2$.

1. Biacenaphtylidendion $C_{24}H_{12}O_2 = C_{10}H_6\langle{CO\;CO \atop C{=}C}\rangle C_{10}H_6$ (?). *B.* Beim Erwärmen von 35 g Acenaphten mit 70 g $K_2Cr_2O_7$ (+ 300 ccm Eisessig) (GRAEBE, GFELLER, *A.* 276, 17). Man giefst in verd. H_2SO_4 und kocht den gefällten und abfiltrirten Niederschlag längere Zeit mit Natronlauge (von 5 %) und dann mit Eisessig. Das Ungelöste wird aus $CHCl_3$ umkrystallisirt. Entsteht auch bei 4stündigem Erhitzen auf 120° von 3 g Acenaphtenchinon mit 25 ccm HJ (von 17 %) und 0,3 g rothem Phosphor (GR., GF.). — Krystallisirt und sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 295° (kor.). Es lösen je 100 ccm Benzol (bei 19°) 0,157 g, Eisessig (bei 20°) 0,032 g. Wird durch Kochen mit $Na_2Cr_2O_7$ (+ Eisessig) zu Naphtalsäureanhydrid oxydirt. Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf.

Bromid $C_{24}H_{12}Br_2O_2$. Blättchen (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 237° (GR., GF.). Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, wenig in Ligroïn.

Phenylhydrazon $C_{30}H_{18}N_2O = C_{10}H_6\langle{C:C{-}{-}{-}C_{10}H_6 \atop C(N_2H.C_6H_5)CO}$. Braunrothes Krystallpulver. Schmelzp.: 105—110° (GRAEBE, GFELLER, *A.* 276, 20).

2. Ketone $C_{28}H_{20}O_2$.

1. Dibenzoylstilben ${C_6H_5.C:C.C_6H_5 \atop C_6H_5.CO.CO.C_6H_5}$. a. ***Nadelförmiges Oxylepiden.*** *B.* Bei der Oxydation von Lepiden mit Salpetersäure (ZININ, *Z.* 1867, 314). Beim Behandeln von Thionessal (BERLIN, *A.* 153, 131) oder von Tolallylsulfür (DORN, *A.* 153, 352) mit HCl und $KClO_3$. Beim Digeriren von Benzoïn mit verdünnter Schwefelsäure (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 337). — *D.* Man löst 1 Thl. Lepiden in 10 Thln. kochender Essigsäure und fügt dann ein Gemisch von 3 Thln. Essigsäure und 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) hinzu (ZININ). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether. Löslich in 200 Thln. kochendem Alkohol (von 94 %) und in 22 Thln. kochender Essigsäure. Leicht löslich in Benzol. Geht, beim Erhitzen auf 340°, über in oktaëdrisches und tafelförmiges Oxylepiden; letzteres entsteht in überwiegender Menge. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Dioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$ oxydirt. Beim Behandeln mit Zink und Essigsäure wird es zu Lepiden reducirt. Ebenso wirken Jodwasserstoff und Zinkstaub, während Natriumamalgam ohne Wirkung ist. In essigsaurer Lösung entsteht aber, durch Natriumamalgam, Hydrooxylepiden $C_{28}H_{22}O_2$. PCl_5 erzeugt Dichlorlepiden. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 200° Tetraphenylpyrrholon (s. u.) und das isomere Dibenzoylstilbenimid. Methylamin erzeugt Methyltetraphenylpyrrholon. Beim Erhitzen von Oxylepiden mit Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$ und Wasser auf 150° werden Lepiden und Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ gebildet (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 338). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entstehen, in alkoholischer Lösung, die Verbindungen $C_{34}H_{26}N_2$ und $C_{34}H_{28}N_2N_3$; in eisessigsaurer Lösung entsteht ein Produkt, aus welchem, durch Natron, Dihydrotetraphenylpyrazol $C_{27}H_{22}N_2$, und durch NH_3 ein Körper $C_{34}H_{28}N_2O$ abgeschieden wird.

3,3,4,5-Tetraphenylpyrrholon $C_{28}H_{21}NO = NH\langle{CO.C(C_6H_5)_2 \atop C(C_6H_5):C.C_6H_5}$. *B.* Entsteht, neben dem isomeren Dibenzoylstilbenimid, bei 8stündigem Erhitzen auf 200° von Dibenzoylstilben mit stark überschüssigem, alkoholischem NH_3 (KLINGEMANN, LAYCOCK, *Soc.* 59, 142). Aus Tetraphenylcrotolakton (s. S. 312) und überschüssigem, alkoholischem NH_3 bei 100° (KL., L.). — Hellgelbe Tafeln. Schmelzp.: 206—207°. Wird, durch Kochen mit Fuselöl und Natrium, zu Tetraphenylpyrrholidon $C_{28}H_{23}NO$ reducirt.

Dibenzoylstilbenimid $C_{28}H_{21}NO$. *B.* Siehe Tetraphenylpyrrholon (KLINGEMANN, LAYCOCK). Findet sich in der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des Tetraphenylpyrrholons. — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 180—182°. Wandelt sich bei 310° in Tetraphenylpyrrholon um.

Tetraphenylpyrrholidon $C_{28}H_{23}NO = NH\langle{CO.C(C_6H_5)_2 \atop CH(C_6H_5).CH.C_6H_5}$. *B.* Beim Kochen

von (1 Thl.) Tetraphenylpyrrholon mit Fuselöl und (1 Thl.) Natrium (KLINGEMANN, LAYCOCK, *Soc.* 59, 145). — Hellbraune Nadeln (aus (Alkohol). Schmelzp.: 237°.

1-Methyl-3,3,4,5-Tetraphenylpyrrholon $C_{29}H_{23}NO = CH_3.N\langle{CO \atop C(C_6H_5):\dot{C}.C_6H_5}\;\; {C.(C_6H_5)_2 \atop}$? *B.* Aus Dibenzoylstilben und alkoholischem Methylamin bei 200° (KLINGEMANN, LAYCOCK, *Soc.* 59, 146). Bei 3stündigem Erhitzen auf 165° von 30 g Benzoïn mit 12 g $NH_4.CNS$ und 30 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* 284, 12). Beim Kochen von Benzoyltriphenylpropionsäuremethylamid (s. u.) mit alkoholischem Kali (KLINGEMANN, *B.* 24, 517). — Hellgelbe, monokline (BUSZ, *B.* 24, 517) Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 161°. Aeufserst löslich in Benzol.

b. ***Tafelförmiges Oxylepiden, Tetraphenylcrotolakton*** $(C_6H_5)_2C - C.C_6H_5$ / $\dot{C}O.O.\ddot{C}.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von nadelförmigem Oxylepiden auf 340°. Das Produkt wird zunächst aus Aether und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei krystallisiren erst Tafeln und dann mikroskopische Oktaëder (ZININ, *Ж.* 5, 16). — Tafeln. Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser, löslich in 14,5 Thln. kochendem Alkohol (von 95 %), in 1 Thl. kochender Essigsäure. Leicht löslich in heifser alkoholischer Kalilösung (Unterschied von oktaëdrischem Oxylepiden); das Oxylepiden geht hierbei in Oxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ über. Zink ist ohne Wirkung auf eine essigsaure Lösung von tafelförmigem Oxylepiden. Mit PCl_5 entsteht, bei 200°, Chloroxylepiden. Liefert, mit alkoholischem NH_3 bei 200°, Tetraphenylpyrrholon und mit Methylamin Benzoyltriphenylpropionsäuremethylamid.

Benzoyltriphenylpropionsäuremethylamid $C_{29}H_{25}NO_2 = C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).C(C_6H_5)_2.CO.NH.CH_3$ (?). *B.* Aus Tetraphenylcrotolakton und alkoholischem Methylamin bei 150° (KLINGEMANN, LAYCOCK, *Soc.* 59, 147). — Glänzende Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 267°. Sehr schwer löslich in Eisessig und in kochendem Alkohol. Liefert, bei der Destillation im Vakuum und beim Kochen mit alkoholischem Kali, Methyltetraphenylpyrrholon $C_{29}H_{23}NO$.

c. ***Oktaëdrisches Oxylepiden.*** *B.* Beim Erhitzen von Dibenzoylstilben auf 340° entstehen nur 2 % oktaëdrisches Oxylepiden. In gröfserer Menge erhält man es beim Kochen von Dibenzoylstilben mit alkoholischem Kali. Es ist die beständigste Form des Oxylepidens (ZININ, *Ж.* 5, 16). — *D.* Man kocht (12—15 Stunden lang) 20 Thle. Dibenzoylstilben mit 300 Thln. Alkohol (von 95 %) und 15 Thln. Aetznatron am Kühler, wäscht das Produkt mit Alkohol, Wasser und Aether und krystallisirt es aus Essigsäure um (ZININ, *Ж.* 7, 186; *J.* 1875, 409). — Gelbliche mikroskopische Oktaëder. Schmelzp.: 232°. Löslich in 76 Thln. kochender Essigsäure. Fast unlöslich in Alkohol. Geht, beim Erhitzen bis zum beginnenden Sieden, völlig in tafelförmiges Oxylepiden über. Beim Kochen mit Essigsäure und Zink wird es zu Hydrooxylepiden und Lepiden reducirt. Von einer Lösung von CrO_3 in Essigsäure wird es zu Isodioxylepiden $C_{28}H_{20}O_3$ oxydirt. Alkoholische Kalilösung ist ohne Wirkung.

Alle drei isomeren Oxylepidene liefern bei der trockenen Destillation dasselbe Isolepiden und daneben Oxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ (S. 312).

Oxyisolepiden. *B.* Bei der Oxydation von (3 Thln.) Isolepiden, gelöst in (40 Thln.) Essigsäure, mit einer Lösung von (3 Thln.) CrO_3 in (30 Thln.) Essigsäure (ZININ, *J.* 1877, 395). — Kurze, feine Nadeln. Schmelzp.: 161°. Löslich in 40 Thln. kochendem und in 600 Thln. kaltem Alkohol, in 4 Thln. kochender Essigsäure. Wird, beim Kochen mit alkoholischem Kali, nicht verändert. Verwandelt sich, mit Zink und Essigsäure, in Dihydroisolepiden Bei der Oxydation mit Chromsäure, in essigsaurer Lösung, entsteht wesentlich Benzophenon, neben Benzoësäure und Benzil $C_{14}H_{10}O_2$.

Isomere Oxyisolepidene. Beim Kochen von Oxyisolepiden mit einer zur Lösung unzureichenden Menge von Alkohol oder alkoholischem Kali entsteht „keilförmiges Oxyisolepiden", das bei 162° schmilzt. Erhitzt man dasselbe über seinen Schmelzpunkt, oder destillirt man gewöhnliches Oxyisolepiden, so entsteht ein drittes Oxyisolepiden, das aus Eisessig in rhombischen Tafeln krystallisirt. Es schmilzt bei 152,5°, löst sich in 13,5 Thln. kochender Essigsäure und in 80 Thln. kochendem Alkohol.

Chloroxylepiden $C_{28}H_{19}ClO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tetraphenylcrotolakton mit (1 Thl.) PCl_5 und (1/2 Thl.) PCl_3 auf 180—200° (ZININ, *Ж.* 5, 21). — Krystalle. Schmelzpunkt: 185°. 1 Thl. löst sich in 22,8 Thln. kochender Essigsäure.

Dichloroxylepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Lepiden mit vier Thln. PCl_5 auf 100—120° und Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser (ZININ, *Ж.* 5, 23). Bei der Oxydation von nadelförmigem Dichlorlepiden (Schmelzp.: 169°) (ZININ, *J.* 1876, 426; *Ж.* 7, 332). — Nadeln. Schmelzp.: 202°. 1 Thl. löst sich in 146 Thln. kalter und in 13,7 Thln. kochender Essigsäure, in 90 Thln. kochendem Aether. Geht, beim

Kochen mit Zink und Essigsäure, in ein Gemenge von Dichlorlepiden und Hydrodichlorlepiden über.

Wird Dichloroxylepiden nahe zum Sieden erhitzt, so geht es in zwei isomere Modifikationen über, die man durch Aether trennt. Die in Aether „leicht lösliche" Modifikation bildet das Hauptprodukt. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure und scheidet sich aus diesen Lösungen als weiches Harz aus. Beim Auflösen in alkoholischer Kalilauge geht sie in Dichloroxylepidensäure $C_{28}H_{20}Cl_2O_3$ über. — Das „wenig lösliche" Dichloroxylepiden stellt man am besten dar durch (20—24stündiges) Kochen von (20 Thln.) nadelförmigem Dichloroxylepiden mit (15 Thln.) Aetznatron und (200 Thln.) Alkohol. Es bildet ein körniges Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend, ist fast unlöslich in Alkohol und Aether und löst sich in 36 Thln. kochender Essigsäure. Schmelzp.: 230°. Beim Kochen mit Essigsäure und Zink geht es in Dichlorlepiden über (ZININ, *Ж.* 7, 191).

Beim Behandeln von Dichlorthionessal $C_{28}H_{18}Cl_2S$ mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhielt DORN (*A.* 153, 353) ein **Dichloroxylepiden**, das in kleinen Nadeln krystallisirte, bei 178° schmolz und sich ziemlich leicht in Weingeist, Benzol und Eisessig löste. Von alkoholischem Kali wurde es bei 150° nicht angegriffen; auch Natriumamalgam war, auf die alkoholische Lösung, ohne Wirkung. Mit Essigsäure und Zink entstand Dichlorlepiden (Schmelzp.: 156°) und mit Jodwasserstoffsäure bei 100° Dichlorlepiden, Lepiden und Oxylepiden.

Dibromoxylepiden $C_{28}H_{18}Br_2O_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf eine essigsaure Lösung von Dibromlepiden oder beim Behandeln von Dibenzoylstilben mit Brom (ZININ, *Ж.* 7, 329; *J.* 1876, 425). — Nadeln. Schmelzp.: 222°. Löslich in 40 Thln. kochender Essigsäure. Wird es über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht es in zwei isomere Dibromoxylepidene über, von denen das eine harzartig ist, sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löst und durch alkoholisches Kali in Dibromoxylepidensäure übergeht. Das andere „wenig lösliche Dibromoxylepiden" entsteht auch beim Kochen von nadelförmigem Dibromoxylepiden mit einer zur völligen Lösung unzulänglichen Menge alkoholischen Kalis. Es krystallisirt aus Alkohol in citronengelben, rhombischen Tafeln, die bei 239° schmelzen und, darüber erhitzt, in das harzige Isomere übergehen. Das „wenig lösliche" Dibromoxylepiden ist in Aether fast unlöslich, es löst sich in 66 Thln. Essigsäure und in 1000 Thln. kochenden Alkohols (von 95 %).

Bei der Einwirkung von Zink und Essigsäure auf das nadelförmige oder wenig lösliche Dibromoxylepiden werden Dibromlepiden (Schmelzp.: 190°) und Hydrodibromoxylepiden gebildet.

M. Diketone $C_nH_{2n-42}O_2$.

Ketone $C_{35}H_{28}O_2$.

1. ***Benzamaron*** $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Isobenzamaron und Benzylidendesoxybenzoïn, bei eintägigem Stehen von 5 g Desoxybenzoïn mit 5 g Benzaldehyd und 2 g KOH, gelöst in Alkohol (KNOEVENAGEL, WEISSGERBER, *B.* 26, 437; vgl. ZININ, *Z.* 1871, 127; JAPP, KLINGEMANN, *B.* 21, 2935; KNOEVENAGEL, *B.* 21, 1356). Aus 0,45 g Benzylidendesoxybenzoïn $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CO.C_6H_5$ mit 0,6 g Desoxybenzoïn und 0,2 g Natrium, gelöst in Alkohol (KN., W., *B.* 26, 444). Man kocht das rohe Benzamaron ½ Stunde lang mit wenig Alkohol, filtrirt und kocht das Ungelöste 3—4 Stunden lang mit Essigsäure (von 85 %) und filtrirt heifs. Ungelöst bleibt Benzamaron, im Filtrat ist das Isobenzamaron. — Schmelzp.: 217—218°. Zerfällt, bei der Destillation im Vakuum, in Desoxybenzoïn und zwei Körper $C_{21}H_{16}O$. 100 Thle. Benzol lösen bei 12° 1,6 g Benzamaron. Beim Kochen mit alkoholischem Natron entsteht Amarsäure $C_{23}H_{20}O_3$. Alkoholisches NH_3 oder $NH_3O.HCl$ erzeugt bei 150° Pentaphenylpyridin $C_{35}H_{27}N$.

2. ***Isobenzamaron***. *B.* Siehe Benzamaron (KNOEVENAGEL, WEISSGERBER, *B.* 26, 437). — Nadeln (aus Amylal). Schmelzp.: 179—180°. 100 g Benzol lösen bei 12° 4,1 g Isobenzamaron. Verhält sich gegen $NH_3O.HCl$ wie Benzamaron.

m-Nitrobenzamaron $C_{35}H_{27}NO_4$. *B.* Bei eintägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von 20 g m-Nitrobenzaldehyd mit 6 g KOH, gelöst in Alkohol (KLINGEMANN, *A.* 275, 58). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 220°.

Verbindungen $C_{21}H_{16}O$. Benzamaron zerfällt, bei der Destillation im Vakuum, in Desoxybenzoïn und zwei Körper $C_{21}H_{16}O$ (KLINGEMANN, *A.* 275, 59). $C_{35}H_{28}O_2 = C_{14}H_{12}O + C_{21}H_{16}O$. Man fraktionnirt das Destillat im Vakuum und löst den höher siedenden

Antheil in Aether. Bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich grofse Krystalle der α-Verbindung aus, die man mechanisch ausliest. Die undeutlichen Krystalle löst man in acetonhaltigem Alkohol und trennt die sich ausscheidenden Krystalle mechanisch.

a. α-Derivat. Monokline (Busz, *A.* 275, 61) Prismen. Schmelzp.: 101—102°. Liefert mit Desoxybenzoïn (+ alkoholischem Kali) Benzamaron. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Beim Kochen mit Natriumäthylat entsteht Amarsäure $C_{23}H_{22}O_3$, beim Eintragen von Natrium in eine siedende, alkoholische Lösung bildet sich aber ein Körper $C_{21}H_{18}O$ (Nadeln; Schmelzp.: 118°; Siedep.: 210—220° bei 15 mm).

Phenylhydrazon $C_{27}H_{22}N_2$. *B.* Aus α-$C_{21}H_{16}O$ und Phenylhydrazin (+ Alkohol) bei 100°, im Rohr (Klingemann, *A.* 275, 64). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 164°.

b. β-Derivat. Grofse, glänzende, hellcitronengelbe, monokline (Busz, *A.* 275, 62) Tafeln. Krystallisirt auch in Nadeln. Schmelzp.: 89—90°. Liefert mit Desoxybenzoïn (+ alkoholischem Kali) kein Benzamaron. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Beim Kochen mit Natriumäthylat entsteht Amarsäure $C_{23}H_{20}O_3$.

VIII. Triketone.

1. Indantrion $C_9H_4O_3 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CO$.

Oxim (6) $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C:N.OH$ s. S. 271.

Trioxim (5, 6, 7) $C_6H_4\langle{C(N.OH) \atop C(N.OH)}\rangle C:N.OH$ s. S. 271.

2. Butyltrionphen $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5.CO.CO.CO.CH_3$.

$1^2,1^3$-Dioxim s. S. 230.

3. 1,2,3,4-Tetrahydronaphtentrion (1,3,4) $C_{10}H_6O_3 = C_6H_4\langle{CO.CO \atop CO.\dot{C}H_2}$.

2,2-Dichlortetrahydronaphtentrion $C_{10}H_4Cl_2O_3 + H_2O = C_6H_4\langle{\dot{C}O.CO \atop CO.\dot{C}Cl_2} + H_2O$. Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von 3-Chlor-2-Oxynaphtochinon (1,4) (Zincke, Gerland, *B.* 20, 3226). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Dicke Nadeln (aus salpetersäurehaltiger Essigsäure). Schmelzp.: 105°. Regenerirt, beim Kochen mit Wasser, Chloroxynaphtochinon. Löst sich in Soda, dabei in Dichlorketoxyindencarbonsäure $C_{10}H_6Cl_2O_4$ übergehend.

2,2-Dibromtetrahydronaphtentrion, Dibromtriketonaphtalinhydrat $C_{10}H_4Br_2O_3 + H_2O = C_6H_4\langle{CO.CO \atop CO.\dot{C}Br_2} + H_2O$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Eintröpfeln von überschüssigem Brom in eine Lösung von 3-Brom-2-Oxynaphtochinon (1,4) oder Bromaminonaphtochinon in Essigsäure (von 50%) (Zincke, Gerland, *B.* 20, 3220). Man krystallisirt das Produkt aus einem Gemisch von Essigsäure und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) um. — Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 114—115°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, weniger leicht in Ligroïn. Löslich in Alkalien. Wandelt sich, beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Benzol, mit Alkohol oder mit verdünnter Essigsäure, in Bromoxynaphtochinon um. Beim Kochen mit Wasser entstehen Bromoxynaphtochinon und Dibromdiketohydrinden $C_9H_4Br_2O_2$. Salzsäure erzeugt Chloroxynaphtochinon. Alkalien bewirken Spaltung in CO_2, HBr und das Oxyketon $OH.C_9H_4BrO$. Löst sich in Soda unter Bildung der Säure $C_{10}H_6Br_2O_4$.

2,2-Chlorbromtetrahydronaphtentrion $C_{10}H_4ClBrO_3 + H_2O = C_6H_4\langle{CO.CO \atop CO.\dot{C}ClBr}$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine essigsaure Lösung von 3-Chlor-2-Oxynaphtochinon (1,4) oder beim Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung von 3,2-Bromoxynaphtochinon (Zincke, Gerland, *B.* 20, 3227). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Nadeln. Schmelzp.: 104—105°. Wird von Anilin in Chloroxynaphtochinon zurückverwandelt. Beim Kochen mit Wasser entstehen Chloroxynaphtochinon und das Diketon $C_9H_4ClBrO_2$ (S. 275). Löst sich in Soda unter Bildung von Chlorbromketoxyhydrindensäure $C_{10}H_6ClBrO_4$.

4. 6-Acetylindandion, β-Acetyl-$\alpha\gamma$-Diketohydrinden $C_{11}H_8O_3 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle CH.CO.CH_3$. *B.* Beim Einleiten von CO_2 in die wässerige Lösung des Dinatriumsalzes der Butyldion(1,3)-Phenmethylsäure(1^2) $CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ (SCHWERIN, *B.* 27, 105). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und heifsem Alkohol. Löst sich in Natronlauge.

5. 2, 4. 6-Triäthylcyclohexantrion, Triäthylphloroglucin $C_{12}H_{18}O_3 = C_2H_5.CO.CH.C_2H_5$

$\dot{C}H.CO$ $\quad$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in Butyrylchlorid (COMBES,

$\dot{C}O.\dot{C}H.C_2H_5$

Bl. [3] 11, 711) — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 107°; Siedep.: 216° bei 15 mm. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Reagirt sauer; löslich in Alkalien. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge (von 15%) auf 160°, in CO_2, Butyron und Buttersäure.

Pentametyliretol $C_{12}H_{18}O_4$ s. Bd. II, S. 103.

6. Ketone $C_{12}H_{12}O_3$.

1. ***Triacetylbenzol*** $C_6H_3(CO.CH_3)_3$. *B.* Alkoholfreies Natriumäthylat, mit der zehnfachen Menge trocknen Aethers übergossen, wird, im Kältegemisch, mit 1 Mol. Aceton und 1 Mol. Allylformiat versetzt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das Natriumsalz des Acetessigaldehyds aus, das man in möglichst wenig Eiswasser löst. Die wässerige Lösung wird abgehoben und durch Eisessig neutralisirt (CLAISEN, STYLOS, *B.* 21, 1145). $3CH_3.CO.CH_2.CHO = C_{12}H_{12}O_3 + 3H_2O$. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in Eisessig. Wird von Salpetersäure zu Trimesinsäure oxydirt.

2. ***1^2-Aethanoylbutyldionphen, Diacetylbenzoylmethan, C-Benzoylacetylaceton, α-Acetylbenzoyl-β-Oxypropylen*** $C_6H_5.CO.CH(CO.CH_3)_2 = C_6H_5.CO.C(CO.CH_3):C(OH).CH_3$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von (1 Mol.) Natriumbenzoylaceton, vertheilt in 5 Thln. absol. Aether, mit (1 Mol.) $CH_3.COCl$ (NEF, *A.* 277, 60). Man zersetzt mit verd. H_2SO_4, behandelt die ätherische Lösung wiederholt mit kalter verd. Natronlauge und säuert die alkalische Lösung, nachdem sie nochmals mit Aether geschüttelt ist, schnell mit verd. H_2SO_4 an und extrahirt mit Aether. Zur Entfernung von Essigsäure versetzt man die ätherische Lösung mit verd. $NaHCO_3$ und trennt das (in Lösung befindliche) Benzoylacetylaceton durch fraktionnirte Behandlung mit Sodalösung, in welcher vorzugsweise Ersteres löslich ist. Entsteht, neben Dibenzoylacetylaceton, aus Natriumacetylaceton mit Benzoylchlorid (NEF, *A.* 277, 68; CLAISEN, *A.* 277, 200). — *D.* Man erwärmt die, mit 159 g pulverisirter, entwässerter Soda versetzte Lösung von 50 g Acetylaceton in 400 ccm Aether 20 Minuten lang auf dem Wasserbade, trägt dann, während 3/4 Stunden, 70 g Benzoylchlorid in die siedende Lösung ein, und erwärmt noch 2 Stunden lang (CLAISEN, *A.* 291, 63). Man schüttelt mit Wasser durch und fällt die von Aether befreite wässerige Lösung bei 0° durch Essigsäure. — Prismatische Tafeln. Schmelzp.: 35°. Siedep.: 167° bei 22 mm. Spec. Gew. bei verschiedenen Temperaturen: CLAISEN, *A.* 291, 65. Molekularrefraktion: PERKIN, *A.* 291, 64. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Leicht löslich, mit gelber Farbe, in Soda, unlöslich in $NaHCO_3$. Wird, durch verd. Natron, in Benzoylaceton und Essigsäure gespalten. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blutroth gefärbt. Zerfällt, beim Erwärmen mit 1 Mol. Anilin, in Acetanilid und Benzoylaceton (CLAISEN, *A.* 291, 99). — $Cu(C_{12}H_{11}O_3)_2$. Dunkelblaue mikroskopische Täfelchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 224—225° (CL.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in $CHCl_3$.

C, O-Dibenzoylacetylaceton, β-Acetylbenzoyl-β-Benzoylpropenol, Diacetylbenzoylmethanbenzoat $C_{19}H_{16}O_4 = C_6H_5.CO.C(CO.CH_3):C(CH_3).O.CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben C-Benzoylacetylaceton, aus Natriumacetylaceton und Benzoylchlorid (NEF, *A.* 277, 69; CLAISEN, *A.* 277, 202). Aus Kupfer-α-Acetyl-β-Propenol und Benzoylchlorid (NEF).

a. α-Derivat. *B.* Beim Erhitzen des β-Derivats auf 120° (CLAISEN, HOFMANN, *A.* 291, 108). — *D.* Man erwärmt 50 g Acetylaceton, gelöst in 800 ccm Aether, 20 Minuten lang auf dem Wasserbad mit 210 g gepulverter Pottasche, giebt, während 2 Stunden, bei 0°, 140 g Benzoylchlorid hinzu, lässt dann 6 Stunden in Eis und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, versetzt schliefslich mit noch 70 g Benzoylchlorid, und kocht einige Stunden (CLAISEN, *A.* 291, 98). Bei mehrstündigem Stehen von 10 g Diacetylbenzoylmethan, gelöst in 200 ccm Essigäther, mit 28 g K_2CO_3 und 14 g Benzoylchlorid (CL.). — Nadeln (aus Alkohol von 80%). Schmelzp.: 102—103°. Schwer löslich in kaltem Alkohol

und Aether. Unlöslich in Kalilauge (Trennung von Benzoylacetylaceton). Mit Anilin entsteht Diacetylbenzoylmethananilid (s. u.).

b. β-Derivat. Entsteht, neben wenig α-Derivat, beim Eintragen, unter Kühlung, von 1 Mol. Benzoylchlorid in die Lösung von (1 Mol.) Benzoyldiacetylmethan in reines Pyridin (CLAISEN, HOFMANN, *A.* 291, 106). Man versetzt, nach $^1/_2$ Stunde, mit Aether und Wasser, und fällt die mit Wasser gewaschene und dann entwässerte ätherische Lösung mit Ligroïn, unter Abkühlen. Man behandelt den ausgeschiedenen Niederschlag mit Aether, welcher wesentlich β-Derivat aufnimmt. — Glänzende, flache Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66—67°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, $CHCl_3$, Benzol und warmem Ligroïn. Viel löslicher als das α-Derivat. Wird durch $FeCl_3$ (+ Alkohol) nicht gefärbt. Geht, beim Erhitzen auf dem Wasserbade, allmählich in das α-Derivat über.

Diacetylbenzoylmethananilid $C_{18}H_{17}NO_2 = C_6H_5.CO.C(CO.CH_3):C(NH.C_6H_5).CH_3$. *B.* Man versetzt (15.4 g) Diacetylbenzoylmethanbenzoat, gelöst in Aether, mit 4,7 g Anilin, verjagt den Aether, und erhitzt den Rückstand 10 Minuten lang auf dem Wasserbade (CLAISEN, *A.* 291, 98). — Kurze, kanariengelbe Prismen (aus heifsem Holzgeist). Schmelzp.: 87—89°.

α-Benzoyl-β-Propenolacetat $C_{12}H_{12}O_3$ siehe S. 269.

7. 6-Propionylindandion, β-Propionyl-$\alpha\gamma$-Diketohydrinden $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle CH.CO.C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von Phtalsäure mit Methyläthylketon und Natriummethylat (SCHWERIN, *B.* 27, 109). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°. Sublimirbar. Leicht löslich in Aether, siedendem Wasser und Alkohol. Löst sich, mit gelber Farbe, in Soda. — $Na.C_{12}H_9O_3$ (bei 120°).

8. Tetraäthylphloroglucin $C_{14}H_{22}O_3$ s. Bd. II, S. 1025.

9. Diphenylpropantrion, Diphenyltriketon $C_{15}H_{10}O_3 = (C_6H_5.CO)_2CO$. *B.* Man destillirt Dibenzoylbromcarbinolacetat im Vakuum (NEUFVILLE, PECHMANN, *B.* 23, 3379). $(C_6H_5.CO)_2CBr.O.C_2H_3O = CH_3.CO.Br + C_{15}H_{10}O_3$. — Goldgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 69—70°. Siedep.: 247—248° bei 60 mm; 289° bei 175 mm. Aeufserst hygroskopisch. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Natronlauge bewirkt Spaltung in Benzoësäure, Mandelsäure, Benzoïn und CO_2. Liefert ein Phenylhydrazinderivat. Ueberschüssiges Phenylhydrazin erzeugt Benzolazotriphenylpyrazol.

Diphenyltriketonhydrat $C_{15}H_{12}O_4 = C_{15}H_{10}O_3 + H_2O = (C_6H_5.CO)_2.C(OH)_2$. *B.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Diphenyltriketon mit wenig Wasser (NEUFVILLE, PECHMANN). Man erhitzt eine Lösung von (2 Thln.) Nitrosodibenzoylmethan in (10 Thln.) Eisessig mit einer wässerigen Lösung von (1 Thl.) $NaNO_2$ und fällt das Produkt mit Wasser (N., P.) — Schmelzp.: 90°. Beim Schütteln der Lösung in Benzol mit Vitriolöl wird letzteres blau gefärbt.

Monoanil $C_{21}H_{17}NO_3 = C_6H_5.C(N.C_6H_5).C(OH)_2.CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben dem Dianil, bei 12stündigem Stehen einer Lösung von (1 Thl.) Diphenyltriketon und (2 Thln.) Anilin in (15 Thln.) Alkohol (NEUFVILLE, PECHMANN, *B.* 23, 3386). Man löst den Niederschlag in Benzol und fällt die Lösung durch Ligroïn. — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 99—100°.

Dianil $C_{27}H_{22}N_2O_2 = [C_6H_5.C(NC_6H_5)]_2.C(OH)_2$. *B.* Man kocht eine Lösung von 2 Thln. Diphenyltriketon und 5 Thln. Anilin in 10 Thln. Alkohol einmal auf (NEUFVILLE, PECHMANN). — Gelbe Pyramiden (aus Benzol). Schmelzp.: 148°.

1²-Oxim $C_{15}H_{11}NO_3 = (C_6H_4.CO)_2.C:N.OH$ s. S. 298.

Trioxim, Diphenyltrinitrosopropan $C_{15}H_{13}N_3O_3 = [C_6H_5.C(N.OH)]_2.C(N.OH)$. *B.* Man erwärmt eine alkoholische Lösung von Nitrosodibenzoylmethan mit (3 Mol.) Hydroxylaminhydrochlorid und überschüssigem Natriumacetat (NEUFVILLE, PECHMANN). Man fällt die Lösung fraktionirt durch Wasser. — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 185—186°.

10. Pentaäthylphloroglucin $C_{16}H_{26}O_3$ s. Bd. II, S. 1026.

11. Diphenylbutanoltrion (1, 3, 4), Phenylglyoxalbenzoïn, Benzoylformoïn $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_5$. *B.* Man löst das Hydrochlorid des Benzoylformoximacetats (s. S. 122) oder des Acetyldioxybenzylformoxims $C_6H_5.C(OH)_2.CH:N.O.C_2H_3O$ (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* 24, 3034) in verd. Sodalösung und säuert die Lösung an (SÖDERBAUM, *B.* 24, 1386). $2C_6H_5.CO.CH:N.OC_2H_3O.HCl + 4H_2O = C_{16}H_{12}O_4 + 2CH_3$.

$CO_2H + 2NH_3O + 2HCl$. Aus Benzoylformaldehyd oder (10 Thln.) Acetylbenzoylformoxim (A., S., *B.* 25, 3470) und (1 Thl.) KCN, gelöst in Alkohol (von 50%) (A., S.). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in heifsem Benzol. Konc. Salpetersäure erzeugt das Keton $C_6H_5.CO.CO.CO.CO.C_6H_5$. $NH_3O.HCl$ erzeugt die Anhydride des Monoxims und Dioxims, Benzoylformoïn-β-Methyläther $C_{18}H_{16}O_4$ und Diphenyltetraketondioxim. Liefert mit $SnCl_2 + HCl$ den Körper $C_{18}H_{16}O_4$.

β-Methyläther $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5.C(OH):C(OCH_3).CO.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylformoïn, Holzgeist und HCl-Gas (Abenius, *B.* 27, 715). — Ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Ligroïn. HNO_3 oxydirt zu Diphenyltetraketon.

Aethyläther $C_{18}H_{16}O_4$. a. α-Aethyläther $C_6H_5.C(OC_2H_5):C(OH).CO.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Benzoylformoïn-αβ-Diäthyläther in Vitriolöl (Abenius, *B.* 27, 717). — Gelbe, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Aether und Natronlauge. HNO_3 erzeugt kein Tetraketon. Beim Schütteln mit (1 Mol.) Bromwasser entsteht das Derivat $C_{18}H_{15}BrO_4$.

b. β-Aethyläther $C_6H_5.C(OH):C(OC_2H_5).CO.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung von 1 Thl. Benzoylformoïn in 15—20 Thln. Alkohol (Söderbaum, *B.* 27, 712). — Dicke, rhombische Prismen (aus Alkohol). Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch CO_2 gefällt.

α-Methyl-β-Aethyläther $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5.C(OCH_3):C(OC_2H_5).CO.CO.C_6H_5$. *B.* Bei 2stündigem Kochen des β-Aethyläthers (s. o.) mit Natriummethylat, CH_3J und Holzgeist (Abenius, *B.* 27, 718). — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn.

αβ-Diäthyläther $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_5.C(OC_2H_5):C(OC_2H_5).CO.CO.C_6H_5$. *B.* Aus dem β-Aethyläther mit Natriumäthylat, C_2H_5J und Alkohol (Abenius, *B.* 27, 717). — Glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—84°. Leicht löslich in Aether, Benzol und heifsem Alkohol, schwer in Ligroïn.

β-Isoamyläther $C_{21}H_{22}O_4 = C_6H_5.C(OH):C(OC_5H_{11}).CO.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylformoïn, Fuselöl und HCl-Gas (Abenius). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn.

β-Benzyläther $C_{23}H_{18}O_4 = C_6H_5.C(OH):C(O.CH_2.C_6H_5).CO.CO.C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182—183° (Abenius). Sehr leicht löslich in Aether, heifsem Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroïn.

β-Methyläther-α-Acetat $C_{19}H_{16}O_5 = C_6H_5.C(OC_2H_3O):C(OCH_3).CO.CO.C_6H_5$. Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95° (Abenius). Sehr leicht löslich in Aether und Benzol.

Aethylätheracetat $C_{20}H_{18}O_5$. a. α-Aethylderivat $C_6H_5.C(OC_2H_5):C(OC_2H_3O).CO.CO.C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114—115° (Abenius, *B.* 27, 718). Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und heifsem Alkohol, schwer in Ligroïn.

b. β-Aethylderivat $C_{20}H_{18}O_5 = C_6H_5.C(OC_2H_3O):C(OC_2H_5).CO.CO.C_6H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121—122° (Abenius, *B.* 27, 713). Wird, durch Kochen mit Kalilauge, in Essigsäure und Benzoylformïn-β-Aethyläther zerlegt.

αβ-Diacetat $C_{20}H_{16}O_6 = C_6H_5.C(OC_2H_3O):C(O.C_2H_3O).CO.CO.C_6H_5$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158° (Abenius). Ziemlich löslich in heifsem Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und Ligroïn.

Verbindung $C_{20}H_{16}O_4$. *B.* Entsteht, neben Benzoylformoïndiacetat, beim Kochen von Benzoylformoïn mit Essigsäureanhydrid (Abenius, *B.* 27, 719). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125°.

β-Aethyläther-α-Phenylcarbamidsäureester $C_{25}H_{21}NO_5 = C_6H_5.C(O.CO.NH.C_6H_5):C(OC_2H_5).CO.CO.C_6H_5$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 140—150° von 1 Mol. Benzoylformoïn mit 1 Mol. Phenylcarbonimid und etwas Benzol (Abenius, *B.* 27, 719). — Perlmutterglänzende Blättchen oder Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 159 bis 160°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in Ligroïn.

β-Aethyläther-α-Benzoat $C_{25}H_{20}O_5 = C_6H_5.C(OC_7H_5O):C(OC_2H_5).CO.CO.C_6H_5$. Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 147° (Abenius). Schwer löslich in Aether und Ligroïn.

β-Aethyläther-α-p-Toluylsäurederivat $C_{26}H_{22}O_5 = C_6H_5.C(O.C_8H_7O):C(OC_2H_5).CO.CO.C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 125—126° (Abenius). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

β-Methyläther-α-Cuminat $C_{27}H_{24}O_5 = C_6H_5.C(O.C_{10}H_{11}O):C(OCH_3).CO.CO.C_6H_5$. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112° (Abenius). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

β-**Aethyläther-α-Cuminat** $C_{28}H_{26}O_5 = C_6H_5.C(O.C_{10}H_{11}O):C(OC_2H_5).CO.CO.C_6H_5$. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108—109° (ABENIUS). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

Monoxim $C_{16}H_{13}NO_4 = C_6H_5.CO.CH(OH)CO.C(:N.OH).C_6H_5$.

Anhydrid $C_{16}H_{11}NO_3 = C_6H_5.CO.CH.CO.C.C_6H_5$ (Brücke $\dot{O}$—$\ddot{N}$). *B.* Entsteht, neben dem Anhydride des Dioxims, Benzoylformoïn-β-Methyläther $C_{18}H_{16}O_4$ und Diphenyltetraketondioxim, bei einstündigem Erhitzen von 1 Thl. Benzoylformoïn, gelöst in ziemlich viel Alkohol, mit 1 Thl. $NH_3O.HCl$ (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* 25, 3470). Man lässt zwei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen und löst dann den entstandenen Niederschlag in heifsem Alkohol. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Anhydrid des Monoxims und der Körper $C_{18}H_{16}O_4$ aus, die man durch Aufschlemmen in der Mutterlauge trennt. In der alkoholischen Lösung findet sich das Anhydrid des Dioxims. — Gelbe, glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Ziemlich schwer löslich in Aether und heifsem Alkohol. Leicht in heifsem Benzol.

Dioxim $C_{16}H_{14}N_2O_4 = C_6H_5.C(:N.OH).CH(OH).CO.C(:N.OH).C_6H_5$.

Anhydrid $C_{16}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.C(:N.OH).CH.CO.C.C_6H_5$ (Brücke $\dot{O}$——$\ddot{N}$). *B.* Siehe das Anhydrid des Monoxims (ABENIUS, SÖDERBAUM). — Rhomboëderähnliche Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 191°.

α**Brombenzoylformoïn-α-Aethyläther** $C_{18}H_{15}BrO_4 = C_6H_5.CBr.(O.C_2H_5).CO.CO.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Benzoylformoïn-α-Aethyläther oder αβ-Diäthyläther mit 1 Mol. Bromwasser (ABENIUS, *B.* 27, 718). — Glänzende, hochgelbe Prismen oder Tafeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 101—102°. Beim Kochen mit Natron entstehen Benzoësäure und HBr.

p-**Brombenzoylformoïn** $C_{16}H_{10}Br_2O_4 = C_6H_4Br.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_4Br$. *B.* Aus dem Hydrat des Acetyl-p-Brombenzoylformoxims und KCN, gelöst in Alkohol (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* 25, 3476). — Prismen oder rechteckige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp: 180°. Konc. HNO_3 erzeugt das Hydrat des Di-p-Bromdiphenyltetraketons.

12. 6-Benzoylindandion, β-Benzoyl-αγ-Diketohydrinden $C_{16}H_{10}O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle$CH.CO.C$_6H_5$.

B. Beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Dinatriumsalzes der Diphenylpropandion(1,3)-2-Methylsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ mit verd. HCl (SCHWERIN, *B.* 27, 107). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und in Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol und heifsem Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat entsteht ein Körper $Na.C_{18}H_{15}O_4$ (bei 100°), aus dessen wässeriger Lösung, durch HCl, Benzoyldiketohydrinden gefällt wird.

Trioxim $C_{16}H_{13}N_3O_3 + H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(:N.OH)\\C(:N.OH)\end{matrix}\right\rangle CH.C(:N.OH).C_6H_5 + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 232° unter Zersetzung (SCHWERIN). Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in absol. Alkohol und Aether.

13. 2-Aethanoyldiphenylpropandion, Acetyldibenzoylmethan, Dibenzoylaceton

$C_{17}H_{14}O_3 = (C_6H_5.CO)_2.CH.CO.CH_3$. a. α-Derivat $(C_6H_5.CO)_2.C:C(OH).CH_3$. *B.* Entsteht, neben O-Benzoylaceton $C_{24}H_{18}O_4$, aus Natriumbenzoylaceton und Benzoylchlorid (FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2133; CLAISEN, *A.* 277, 189). — *D.* Man versetzt die Lösung von 16,2 g Benzoylaceton mit Natriumäthylatlösung (4,6 g Natrium auf 100 ccm Alkohol), unter Kühlung, mit 7 g Benzoylchlorid, lässt 2 Stunden bei 0° und 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, trägt dann, bei 0°, 25 ccm Natriumäthylatlösung und 3,5 g Benzoylchlorid ein, lässt wieder 2 Stunden bei 0° und 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, und giebt in derselben Weise noch 12,5 ccm Natriumäthylatlösung und 1,8 g Benzoylchlorid, und schliefslich 6,2 ccm Natriumäthylatlösung und 0,9 g Benzoylchlorid hinzu (CLAISEN, *A.* 291, 56). Man löst das nach 12 Stunden ausgeschiedene Produkt in Wasser, und fällt durch Essigsäure. Man trägt, unter Kühlung, 10 ccm Natriumäthylatlösung (4,6 g Natrium auf 100 ccm Alkohol) in ein Gemisch aus 1,2 g Benzoylchlorid und 16,2 g Benzoylaceton, gelöst in 75 ccm absol. Alkohol ein, kühlt nach 4 Minuten ab, versetzt wieder mit 10 ccm Natriumäthylatlösung und 1,2 g Benzoylchlorid, u. s. w. noch 8 Mal (CL.). Man lässt 1 Stunde bei 0° und dann noch 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen (CL.). Beim Eintragen von 14 g Benzoylchlorid in die, mit 32 g gepulverter Soda versetzte Lösung von 16,2 g Benzoylaceton in 100 ccm absol. Aether (CL., *A.* 291, 62). Man lässt 16 Stunden stehen. Aus dem β-Derivat, bei ½stün-

digem Erhitzen für sich auf 110°, wie auch beim raschen Abkühlen der heifsen Lösung des β-Derivats in Alkohol (von 50%) (CL., *A.* 291, 87). — Monokline (ARZRUNI, *A.* 291, 74) Prismen (aus Ligroïn). Schmilzt bei 80—85°, dabei in das β-Derivat übergehend. Löslich in wässeriger Sodalösung (Trennung vom β-Derivat). Geht, bei längerem Liegen, theilweise in das β-Derivat über; nebenbei entsteht Dibenzoylmethan. Geht, bei langsamem Abkühlen der Lösung in (30 Thln.) Alkohol (von 50%), gröfstentheils in das β-Derivat über. Aus einer konc. Lösung in heifsem absol. Alkohol scheidet sich ein Gemisch aus ²/₃ der α- und ¹/₃ der β-Verbindung aus. Zerfällt, bei 270°, wie auch beim Erwärmen mit Essigsäure (von 80%), in Essigsäure und Dibenzoylmethan. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether, Aceton, $CHCl_3$, CCl_4 und CS_2. Wird aus der ätherischen Lösung, durch Ligroïn, gefällt. Leicht löslich in Soda, mit gelber Farbe. Beim Erwärmen mit verd. Natron entstehen Dibenzoylmethan und Essigsäure. Wird von Natrium, in Gegenwart von Aether oder Benzol, nicht angegriffen. Kupferacetat erzeugt, in der alkoholischen Lösung, sofort einen Niederschlag. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blutroth gefärbt, und scheidet alsdann, nach Zusatz von Natriumacetat, das in Alkohol schwer, in $CHCl_3$ leicht lösliche Salz $Fe(C_{17}H_{13}O_3)_3 + 3H_2O$ (gelbrothes Krystallpulver) aus. — Starke Säure.

b. β-Derivat $(C_6H_5.CO)_2.CH.CO.CH_3$. *B.* Aus dem α-Derivat, bei längerem Liegen, wie auch bei 1stündigem Erhitzen auf 85°. Bei kurzem Kochen des α-Derivats (10 g) mit 300 ccm Alkohol (von 50%) (CLAISEN, *A.* 277, 193; 291, 78; NEF, *A.* 277, 66). Man lässt langsam erkalten und wäscht das nach 3 Stunden abfiltrirte Produkt mit Aether. — Nadeln. Schmelzp.: 107—110°. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. 1 g löst sich in ca. 100 ccm Benzol. Unlöslich in wässeriger Sodalösung. Löst sich allmählich in Alkalien, dabei in das α-Derivat übergehend. Zerfällt, bei 270°, wie auch beim Erwärmen mit Essigsäure (von 80%) in Essigsäure und Dibenzoylmethan. Geht, bei raschem Abkühlen der Lösung in heifsem, verd. Alkohol (oder Aceton), gröfstentheils in das α-Derivat über. Kupferacetat erzeugt in der alkoholischen Lösung erst allmählich eine Fällung von α-Kupferdibenzoylaceton.

Acetylbenzoyl-p-Brombenzoylmethan, p-Brombenzoylbenzoylaceton $C_{17}H_{13}BrO_3$ $= C_6H_4Br.C(OH):C(CO.CH_3).CO.C_6H_5 = C_6H_4Br.CO.C(CO.C_6H_5):C(OH).CH_3$. *B.* Man erwärmt 16,2 g Benzoylaceton, gelöst in 100 g Aether, ½ Stunde lang mit 28 g trockenem K_2CO_3, versetzt dann allmählich mit 22 g p-Brombenzoylchlorid und erwärmt noch eine Stunde lang (CLAISEN, *A.* 291, 89). Man extrahirt das Produkt mit Eiswasser und fällt die filtrirte Lösung durch Essigsäure. — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105 bis 106°. Leicht löslich in heifsem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv roth gefärbt.

Acetyldibenzoylmethanbenzoat, O-Benzoyldibenzoylaceton $C_{24}H_{18}O_4 = (C_6H_5.CO)_2C:C(CH_3)O.CO.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben Dibenzoylaceton, aus (1 Mol.) Kaliumbenzoylaceton, vertheilt in Aether, und (2 Mol.) Benzoylchlorid (CLAISEN, *A.* 277, 197). Bei 2tägigem Stehen von 16,2 g Benzoylaceton, gelöst in 100 ccm Aether, mit 28 g Benzoylchlorid und 28 g trockenem K_2CO_3 (CLAISEN, *A.* 291, 100). Man kocht α-Acetyldibenzoylmethan, gelöst in Aether, einige Zeit mit (2 Mol.) K_2CO_3 und giebt allmählich, unter Erwärmen, 2 Mol. Benzoylchlorid hinzu (CL.). — Kurze Prismen und Täfelchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 87—88°. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Benzoësäure und Acetyldibenzoylmethan. Mit Anilin entsteht Acetyldibenzoylmethananilid.

Anilid $C_{23}H_{19}NO_2 = (C_6H_5.CO)_2.C:C(NH.C_6H_5).CH_3$. *B.* Aus Acetyldibenzoylmethanbenzoat und Anilin (CLAISEN, *A.* 291, 101). — Strohgelbe Nädelchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 166—167°. Schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol.

14. 1,3-Diphenylcyclopentantrion(2,4,5), Oxalyldibenzylketon $C_{17}H_{12}O_3$ =

$$\begin{array}{l} \quad C(OH).CO \\ C_6H_5.\dot{C}.CO.\dot{C}H.C_6H_5 \end{array}$$

B. Beim Eintragen eines Gemisches aus 42 g Dibenzylketon und 30 g Diäthyloxalat in die eiskalte Lösung von 9,2 g Natrium in 150 g absol. Alkohol (CLAISEN, EWAN, *A.* 284, 250). Man lässt 3 Stunden bei 0° stehen und noch 2 Tage bei Zimmertemperatur, neutralisirt annähernd mit Essigsäure und giefst in 1 l Eiswasser. Der abfiltrirte und gewaschene Niederschlag wird im Vakuum getrocknet und aus siedendem Xylol umkrystallisirt. — Gelbe, kurze Prismen und Blättchen. Fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether u. s. w., leicht in Aceton. Wandelt sich, beim Erhitzen auf 230°, in das (isomere) Anhydrid einer Säure $C_{17}H_{14}O_4$ um. Zerfällt, beim Kochen mit konc. Kalilauge, in Oxalsäure und Dibenzylketon. Bei

der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{10}O_3$ und dann Benzoësäure und Oxalsäure. Verbindet sich, beim Stehen mit NH_3, zu dem Imid $C_{17}H_{13}NO_2$. Kräftige Säure. Die wässerige Lösung wird durch Aetzkali braun und durch mehr Kali intensiv blauviolett gefärbt (Bildung von $K_2.C_{17}H_{10}O_3$). Das Silbersalz liefert mit CH_3J den Methyläther. Aus Oxalyldibenzylketon, Natriummethylat und CH_3J entsteht aber das isomere Oxalylmethyldibenzylketon. — $Ag.C_{17}H_{11}O_3$. Gelber, pulveriger Niederschlag.

Methyläther $C_{18}H_{14}O_3 = C_{17}H_{11}O_2.OCH_3$. *B.* Bei eintägigem Erhitzen des Silbersalzes (1 Thl.) mit (3 Thln.) CH_3J auf 100° (CLAISEN, EWAN, *A.* 284, 269). — Gelbe Nädelchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 94—95°. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löst sich in warmer Sodalösung mit intensiv violetter Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit (1 Mol.) Natronlauge, in Dibenzylketon und $CH_3.OH$.

Acetat $C_{19}H_{14}O_4 = C_{17}H_{11}O_2.OC_2H_3O$. *B.* Bei ½ stündigem Kochen von 1 Thl. Oxalyldibenzylketon mit 7 Thln. Essigsäureanhydrid (CL., E., *A.* 284, 264). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Verbindet sich mit Basen; die Alkalisalze sind dunkelviolett, zerfallen aber, beim Kochen mit Wasser, in Oxalyldibenzylketon und Acetate. — $K.C_{19}H_{13}O_4$. Fast schwarze, glänzende Schüppchen, leicht löslich in Wasser.

Imid $C_{17}H_{13}NO_2$. *B.* Bei 3 tägigem Stehen von Oxalyldibenzylketon mit konc. NH_3 (CL., E., *A.* 284, 257). Man fällt die filtrirte Lösung durch Essigsäure, wodurch man das Imid als eigelben Niederschlag erhält, der, beim Stehen, hellgelb wird. — Klare Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 151—152°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Kochen mit Soda, in NH_3 und Oxalyldibenzylketon. Wandelt sich, bei 210°, in einen isomeren Körper um.

Isoimid $C_{17}H_{13}NO_2 = C_{17}H_{12}O_2.NH$. *B.* Bei 5 Min. langem Erhitzen des Imids (s. o.) auf 210° (CL., E.). — Hellgelbe, glänzende Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 226 bis 227°. Wird durch Kochen mit Sodalösung nicht zersetzt.

Anilid $C_{23}H_{17}NO_2 = C_{17}H_{12}O_2.N.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer warmen Lösung von 1 Thl. Oxalyldibenzylanilid in 10 Thln. Holzgeist mit der Lösung von (1 Mol.) Anilin in Essigsäure (von 50%) (CL., E., *A.* 284, 259). — Kanariengelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—176°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$.

Oxim (?) $C_{17}H_{13}NO_3$. *B.* Bei zweitägigem Stehen von 2 g Oxalyldibenzylketon, gelöst in 1 g KOH und 30 g H_2O, mit 0,6 g $NH_3O.HCl$ (CL., E., *A.* 284, 262). Man fällt durch verd. H_2SO_4. — Warzen (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt bei 183—184° unter völliger Zersetzung. Wird aus der Lösung in Soda, durch H_2SO_4, aber nicht durch Essigsäure gefällt.

Verbindung $C_{17}H_{10}O_3$ oder $C_{34}H_{22}O_6$. *B.* Bei der Oxydation von Oxalyldibenzylketon durch $KMnO_4$ oder HgO (CLAISEN, EWAN, *A.* 284, 273). — *D.* Man erwärmt die filtrirte Lösung von 10 g Oxalyldibenzylketon in 250 g H_2O und 12 g Na_2CO_3 mit der Lösung von 10,4 g $HgCl_2$ 6—10 Stunden lang auf dem Wasserbade, fällt die abgegossene Lösung durch verd. H_2SO_4 und krystallisirt den Niederschlag erst aus Eisessig und dann aus Aethylenbromid um. — Täfelchen (aus $C_2H_4.Br_2$). Schmilzt bei 237—239° unter Zersetzung. Krystallisirt, aus Aether, mit 1 Mol. $(C_2H_5)_2O$. Wenig löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig. — Kräftige Säure. — $Na.C_{17}H_9O_3 + 3H_2O$. Gelbe, glänzende Nädelchen. Sehr schwer löslich in Soda.

15. Benzoylnaphtochinon $C_{17}H_{20}O_3$ s. S. 254, 255.

16. Hexaäthylphloroglucin $C_{18}H_{20}O_3$ s. Bd. II, S. 1026.

17. Bis-p-Methophenylbutanoltrion, p-Tolylformoïn $C_{18}H_{16}O_4 = CH_3.C_6H_4.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_4.CH_3$.

B. Beim Eintragen von Acetyl-p-Toluylformoxim $CH_3.C_6H_4.CO.CH:N.O.C_2H_3O$ in eine alkoholische Lösung von KCN (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* 25, 3473). — Hochgelbe, mikroskopische Nädelchen. Schmelzp.: 161°. Schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in kaltem Alkohol und Aether.

β-Aethyläther $C_{20}H_{20}O_4 = CH_3.C_6H_4.C(OH):C(OC_2H_5).CO.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus p-Tolylformoïn, Alkohol und HCl-Gas (ABENIUS, *B.* 27, 716). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 140—146°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Bis-Dimethophenylbutanoltrion $C_{20}H_{20}O_4 = (CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. a. 1[2],1[4]-Dimethylderivat, 1,3-4-Xyloylformoïn. *B.* Beim Eintragen des Hydrats des Acetyl-1,3 Xylyl-4-Formoxims $(CH_3)_2.C_6H_3.C(OH)_2.CH:N.O.C_2H_3O$ in 40—50°

warme Sodalösung (spec. Gew. = 1,14) (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* 25, 3475). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 155°. Salpetersäure oxydirt zu Di-p-Xylyltetraketon.

b. $1^3, 1^4$-Dimethylderivat, 1,2-4-Xyloylformoïn. *B.* Beim Versetzen einer lauwarmen Lösung von 20 Thln. des Acetats $C_{12}H_{15}NO_4$ (siehe 1,2,4-Xyloylformoxim S. 151) mit einer wässerigen Lösung von 1 Thl. KCN (SÖDERBAUM, *B.* 27, 659). — Schwefelgelb, krystallinisch. Schmelzp.: 146°. Sehr leicht löslich in Aether, leicht in Alkohol und heifsem Benzol, sehr schwer in siedendem Ligroïn. Unbeständig. Beim Verdunsten der Lösung in Benzol, bei Zimmertemperatur, entstehen o-Xylyl-4-Glyoxylsäure und 1,2-Dimethylbenzol-4-Methylsäure. HNO_3 erzeugt 1,2-4-Dixylyltetraketonhydrat $C_{20}H_{20}O_5$.

c. $1^2, 1^5$-Dimethylderivat, 1,4-2-Xyloylformoïn. *B.* Aus dem Acetat $C_{12}H_{15}NO$ (siehe 1,4-2-Xyloylformoxim S. 152) und KCN (SÖDERBAUM, *B.* 27, 662). — Mikroskopische, lebhaft schwefelgelbe Prismen. Schmelzp.: 164—168°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol, schwer in Ligroïn. Unbeständig. HNO_3 oxydirt zu 1,4-2-Dixylyltetraketonhydrat.

18. 1-Methyl-1,3-Diphenylcyclopentantrion(2,4,5), Oxalylmethyldibenzylketon

$C_{18}H_{14}O_3 = \overset{C(OH).CO}{C_6H_5.\dot{C}.CO.\dot{C}(CH_3).C_6H_5}$. *B.* Man fügt 16 g Oxalyldibenzylketon in die Lösung von 1,8 g Natrium in 20 g Holzgeist, hierauf 6 g CH_3J und kocht 2 Stunden lang (CLAISEN, EWAN, *A.* 284, 266). Man fällt mit verd. H_2SO_4, löst den Niederschlag in Benzol und fällt durch Ligroïn. — Schwefelgelbe Blättchen. Schmelzp.: 167°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in warmem Alkohol, Benzol und in Soda. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Oxalsäure und Methyldibenzylketon. — $Ag.C_{18}H_{13}O_3$. Gelber Niederschlag.

Methyläther $C_{19}H_{16}O_3 = C_{18}H_{13}O_2.OCH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Oxalylmethyldibenzylketons und CH_3J (CL., E.). Aus dem Methyläther des Oxalyldibenzylketons mit Natriummethylat und CH_3J (CL., E.). — Gelbe, glänzende, kleine Würfel (aus Holzgeist.) Zerfällt, beim Kochen mit verd. Kalilauge, in $CH_3.OH$ und Oxalylmethyldibenzylketon.

Acetat $C_{20}H_{16}O_4 = C_{18}H_{13}O_2.OC_2H_3O$. *B.* Bei 12stündigem Kochen von 1 Thl. Oxalylmethyldibenzylketon mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid (CL., E.). — Kleine, schwefelgelbe Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 111—112°.

19. Bis-Propionophenylmethanon $C_{19}H_{18}O_3 = CO(C_6H_4.CO.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzophenon-2,4¹-Dicarbonsäurechlorid, gelöst in absol. Aether, und $Zn(C_2H_5)_2$ (LIMPRICHT, *B.* 28, 1135). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°.

20. 2-Benzoyldiphenylpropandion, Tribenzoylmethan $C_{22}H_{16}O_3$.

a. α-Derivat $(C_6H_5.CO)_2.C:C(OH).C_6H_5$ (?). *B.* Bei ¼stündigem Kochen des β-Derivats (6,6 g) mit (6 g) gepulvertem K_2CO_3 und 200 ccm Essigäther (CLAISEN, *A.* 291, 94). Man schüttelt, nach dem Erkalten, mit (100 g) Wasser, und fällt die wässerige Lösung, unter Kühlung, durch Essigsäure. — Krystallinisch. Schmilzt bei 210—220°, wobei schon vorher Umwandlung in das β-Derivat erfolgt. 0,5 g lösen sich in 3 ccm $CHCl_3$. Geht, bei mehrtägigem Liegen, wie auch bei 1stündigem Erhitzen für sich auf 100°, sofort aber beim Uebergiefsen mit Alkohol oder Aceton u. s. w., in das β-Derivat über. Beständiger in $CHCl_3$ und Benzollösung. Die Lösung in Alkohol oder Aceton wird durch $FeCl_3$ tief dunkelroth gefärbt.

b. β-Derivat $(C_6H_5.CO)_3.CH$. *B.* Aus dem α-Derivat: beim Liegen, beim Erhitzen auf 100°, beim Uebergiefsen mit Alkohol u. s. w. (CLAISEN, *A.* 291, 95; BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2135; PERKIN, *Soc.* 47, 253). — *D.* Man trägt bei 50—60°, unter Umschütteln, 28 g Benzoylchlorid in die, mit der Lösung von 4,6 g Natrium in 100 ccm Alkohol versetzte Lösung von 45 g Dibenzoylmethan in 600 ccm heifsem Alkohol ein, lässt erkalten und filtrirt das ausgeschiedene Tribenzoylmethan ab. Das Filtrat wird auf das ½ Vol. eingeengt, und noch heifs mit der Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm Alkohol und mit 14 g Benzoylchlorid versetzt, dann lässt man wieder erkalten u. s. w., und versetzt schliefslich noch einmal mit der Hälfte der letzten Zusätze (CLAISEN, *A.* 291, 92). — Nädelchen (aus siedendem Aceton). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 223—226°. Es lösen je 100 g Aceton: 0,48 g; $CHCl_3$ —0,21 g; Alkohol —0,14 g; Benzol —0,04 g. Zerfällt, beim Erhitzen, in Benzoësäure und Dibenzoylmethan. Unlöslich in Sodalösung. Geht, beim Schütteln mit Natriumäthylat (und Alkohol), in das α-Derivat über.

p-Brombenzoyldibenzoylmethan $C_{22}H_{15}BrO_3$. a. α-Modifikation. *D.* Beim Erwärmen der β-Modifikation mit festem K_2CO_3 und Essigäther (CLAISEN, *A.* 291, 96). — Körner. Schmelzp.: 186—189°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol. Wird durch

$FeCl_3$ dunkelroth gefärbt. Leicht löslich in Soda mit gelber Farbe. Geht, beim Erhitzen mit Alkohol, theilweise auch beim Liegen in das β-Derivat über.

b. β-Modifikation $(C_6H_5.CO)_2.CH.CO.C_6H_4Br$. Aus Dibenzoylmethan, p-Brombenzoylchlorid, gelöst in Aether, und Natriumäthylat, wie β-Tribenzoylmethan (CLAISEN, *A.* 291, 96). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 206—208°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, mäfsig in heifsem Aceton.

Tribenzoylmethanbenzoat $C_{29}H_{20}O_4 = (C_6H_5.CO)_2.C:C(O.C_7H_5O).C_6H_5$. *B.* Man kocht β-Tribenzoylmethan 1/2 Stunde lang mit (2 Mol.) trocknem K_2CO_3 und (12 Thln.) Essigäther, versetzt dann mit (1 Mol.) Benzoylchlorid, und erwärmt (CLAISEN, *A.* 291, 102). — Glänzende Tafeln (aus wenig warmem Essigäther + Ligroïn). Schmelzp.: 121—122°. Leicht löslich in $CHCl_3$, warmem Benzol, Essigäther und CS_2, mäfsig in kaltem Alkohol. Mit Anilin entsteht Tribenzoylmethananilid.

Tribenzoylmethan-p-Brombenzoat $C_{29}H_{19}BrO_4 = (C_6H_5.CO)_2.C:C(O.C_7H_4BrO).C_6H_5$. *B.* Wie Tribenzoylmethanbenzoat (CLAISEN, *A.* 291, 105). — Prismen. Schmelzp.: 155 bis 156°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge, in p-Brombenzoësäure und Tribenzoylmethan.

Tribenzoylmethan-α-Naphtoat $C_{32}H_{22}O_4 = (C_6H_5.CO)_2.C:C(O.CO.C_{10}H_7).C_6H_5$. Kurze, glänzende Prismen (aus warmem Essigäther + Ligroïn). Schmelzp.: 150—151° (CL., *A.* 291, 105). Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge, rasch in α-Naphtoësäure und Tribenzoylmethan.

Tribenzoylmethananilid $C_{28}H_{21}NO_2 = (C_6H_5.CO)_2.C:C(NH.C_6H_5).C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Tribenzoylmethanbenzoat mit Anilin auf dem Wasserbade (CLAISEN, *A.* 291, 104). — Kurze, gelbe Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 140—142°.

21. Phenylbenzoyldiketohydrinden $C_{22}H_{14}O_3 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C(C_6H_5).CO.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Phenyldiketohydrinden mit Benzoylchlorid (BRAUN, *B.* 28, 1390). — Kleine, gelbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 168°.

22. m-Tolylbenzoyldiketohydrinden $C_{23}H_{16}O_3 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C(C_6H_4.CH_3).CO.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von m-Tolyldiketohydrinden mit Benzoylchlorid (BRAUN, *B.* 28, 1390). — Gelbrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112—113°.

23. Tribenzoylpropan $C_{24}H_{20}O_3 = C_6H_5.CO.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Tricarballylsäurechlorid, (viel) Benzol und (25 g) $AlCl_3$ (EMERY, *B.* 24, 601). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°.

24. Desoxybenzoïnbenzylidenaceton $C_{26}H_{24}O_3 = C_6H_5.CH\langle{CH(CO.CH_3)_2 \atop CH(C_6H_5).CO.C_6H_5}$. *B.* Beim Eintragen von wenig Diäthylamin in 1,9 g Benzylidenaceton und 2 g Desoxybenzoïn, gelöst in 5 g Alkohol (KNÖVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 88). — Schmelzp.: 191 bis 192°. Fast unlöslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

Oxim $C_{26}H_{25}NO_3 = C_6H_5.CH\langle{CH(CO.CH_3)_2 \atop CH(C_6H_5).C(:N.OH).C_6H_5}$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 145° von (1 Mol.) Desoxybenzoïnbenzylidenacetylaceton mit (2 Mol.) $NH_3O.HCl$ (KNÖVENAGEL, WERNER, *A.* 281, 89). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 205 bis 206°. Unlöslich in Eisessig, fast unlöslich in Aether und Ligroïn. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Beim Stehen mit Natriumäthylat bildet sich Triphenylacetylcyclohexendion $C_{26}H_{22}O_2$. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird Triphenylcyclohexenon gebildet.

25. Tribenzoylenbenzol $C_{27}H_{12}O_3 = C_6(CO.C_6H_4)_3$ s. Bd. II, S. 2040.

26. Tribenzoylmesitylen $C_{30}H_{24}O_3 = (C_6H_5.CO)_3.C_6(CH_3)_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 3 g $AlCl_3$ in ein, auf 198° erhitztes, Gemisch aus 10 g Benzoylmesitylen und 40 g Benzoylchlorid (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 237). — Schiefe Prismen (aus Aceton + $CHCl_3$). Schmelzp.: 215—216°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol; löslich in Aether und Benzol.

27. Dibenzaltriacetophenon $C_{38}H_{32}O_3$. a. α-Derivat $C_6H_5.CO.CH[CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5]_2$. *B.* Man erwärmt ein Gemisch aus 21 g Benzaldehyd, 36 g Acetophenon, 200 g Alkohol und 50 g Natronlauge (von 40%) 12—24 Stunden lang auf 45° und fällt

dann durch Wasser (Kostanecki, Rossbach, *B.* 29, 1493). Entsteht auch aus Diphenylpropenon, Acetophenon, Alkohol und Natronlauge; aus Diphenylpropenon mit Benzaldiacetophenon und alkoholischem Natron; entsteht sogar beim bloßen Kochen von Diphenylpropenon mit alkoholischer Natronlauge (Kostanecki, Tambor, *B.* 29, 1495). — Krusten (aus Benzol). Schmelzp.: 198°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Zerfällt, bei der Destillation, glatt in Acetophenon und Diphenylpropenon. Geht, durch Erhitzen mit alkoholischem Natron, in das β-Derivat über.

b. β-Derivat. *D.* Man verfährt wie beim α-Derivat und erhitzt nur auf dem Wasserbade (Kostanecki, Rossbach). Beim Kochen von Benzaldiacetophenon mit alkoholischer Natronlauge (Kostanecki, Tambor, *B.* 29, 1496). — Lange, dünne, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 256°. Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6 und, aus Toluol, mit 1 Mol. Toluol. Sehr schwer löslich in Alkohol. Viel schwerer löslich in Benzol, als das α-Derivat. Zerfällt, bei der Destillation, in Acetophenon und Diphenylpropenon.

IX. Tetraketone.

1. Tetraketone $C_{10}Cl_4O_4$ und $C_{10}Cl_6O_4$ s. 5,6-Dioxynaphtochinon(1,4).

2. Diphenylbutantetron, Diphenyltetraketon $C_{16}H_{10}O_4 + H_2O = C_6H_5.CO.CO.CO.CO.C_6H_5 + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Phenylglyoxalbenzoïn $C_6H_5.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_5$ mit konc. Salpetersäure (Abenius, Söderbaum, *B.* 24, 3034). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 86—88°. Das wasserfreie Keton ist roth. Liefert, mit Phenylhydrazinacetat, einen bei 167° schmelzenden Körper $C_{20}H_{19}N_3O_8$ (?) (A., S., *B.* 25, 3473).

Dioxim $C_{16}H_{12}N_2O_4$. a. 1,4-Dioxim $C_6H_5.C(:N.OH).CO.CO.C(:N.OH).C_6H_5$. *B.* Findet sich unter den Einwirkungsprodukten von $NH_3O.HCl$ auf Benzylformoïn (Abenius, Söderbaum, *B.* 25, 3472). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 176°. Krystallisirt aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O, in Prismen. Zerfällt bei 190° in Oxalsäure und Benzonitril.

b. 2,3-Dioxim, Dibenzoylglyoxim $C_6H_5.CO.C(:N.OH).C(:N.OH).CO.C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine gekühlte Lösung von Diphenyldinitrosacyl $\begin{matrix} C_6H_5.CO.C:N.O \\ C_6H_5.CO.C:N.O \end{matrix}$ (s. S. 298) in 60 ccm Alkohol mit 4 g Zinkstaub und 1 g Eisessig, der mit Alkohol verdünnt ist (Angeli, *B.* 26, 528). Man gießt die Lösung in Wasser, dem 1 ccm HCl zugesetzt ist. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 168°. Salpetersäure oxydirt zu Diphenyldinitrosacyl. Beim Kochen mit Alkohol oder Behandeln mit Essigsäureanhydrid entsteht Dibenzoylazoxazol $C_{16}H_{10}N_2O_3$.

Dibenzoylazoxazol $C_{16}H_{10}N_2O_3 = \begin{matrix} C_6H_5.CO.C:N \\ C_6H_5.CO.\dot{C}:N \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Aus Diphenyltetraketon 2,3-Dioxim $C_6H_5.CO.C(:N.OH).C(:N.OH).CO.C_6H_5$, bei anhaltendem Kochen mit Alkohol oder beim Lösen in Essigsäureanhydrid (Angeli, *B.* 26, 529). — Große, trimetrische (Negri, *G.* 23 [2] 23) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Schwer löslich in Alkohol.

Dioxim $C_{16}H_{12}N_4O_3 = \begin{matrix} C_6H_5.C(:N.OH).C:N \\ C_6H_5.C(:N.OH).\dot{C}:N \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Beim Kochen von Dibenzoylazoxazol mit $NH_3O.HCl$ und Alkohol (Angeli, *B.* 26, 529). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 179°. Rothes Blutlaugensalz (+ Natron) erzeugt einen Körper $C_{16}H_{11}N_3O_2$ (s. u.).

Körper $C_{16}H_{11}N_3O_2 = \begin{array}{c} N.O.N \\ C_6H_5.CH.\ddot{C} \quad \ddot{C}.C.C_6H_5 \\ \dot{O}\text{———}\ddot{N} \end{array}$ (?). *B.* Bei tropfenweisem Versetzen einer Lösung von Dibenzoylazoxazol in Kali mit rothem Blutlaugensalz (Angeli, *G.* 23 [2] 24). — Pulver. Schmelzp.: 221°. Schwer löslich.

Diphenyldihydrazon $C_{28}H_{22}N_6O = \begin{matrix} C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).C:N \\ C_6H_5.C(N_2H.C_6H_5).\dot{C}:N \end{matrix}\!\!>\!O$. Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 172° (Angeli).

Tetraoxim $C_{16}H_{14}N_4O_4 = C_6H_5.C(:N.OH).C(:N.OH).C(:N.OH).C(:N.OH).C_6H_5$. *B.* Bei zweitägigem Stehen einer alkalischen Lösung von Dibenzoylglyoxim mit NH_3O (Angeli, *B.* 26, 530). Man fällt durch Essigsäure. — Pulver. Schmelzp.: 225°.

p-Dibromdiphenyltetraketon $C_{16}H_8Br_2O_4 = C_6H_4Br.CO.CO.CO.CO.C_6H_4Br$. Hydrat $C_{16}H_{10}Br_2O_5 = C_6H_4Br.CO.C(OH)_2.CO.CO.C_6H_4Br$. *B.* Aus p-Brombenzoylformoïn $C_6H_4Br.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_4Br$ und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (Abenius, Söderbaum, *B.*

25. 3476). — Gelbe Nadeln (aus CS_2). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 135°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in CS_2.

3. 6-Phenyl-2,4-Diäthanoylheptandion, Benzylidendiacetylaceton $C_{17}H_{20}O_4 = C_6H_5.CH[CH(CO.CH_3)_2]_2$. *B.* Bei dreistündigem Stehen von (2 Mol.) Acetylaceton und (1 Mol.) Benzaldehyd mit einigen Tropfen Piperidin (Knoevenagel, Werner, *A.* 281, 81). — Beim Kochen mit $NH_3O.HCl$ (und Alkohol) entsteht die Verbindung $C_{17}H_{19}NO_3$. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Essigsäure und 2,4-Methylphenylcyclohexenon(6). Beim Einleiten von HCl-Gas in Gegenwart von wenig absol. Alkohol, entsteht eine **Verbindung** $C_{17}H_{16}O_2$ [Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in Benzol.]

Verbindung $C_{17}H_{19}NO_3$. *B.* Bei einstündigem Kochen von (1 Mol.) Benzylidendiacetylaceton mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$ und verd. Alkohol (Knoevenagel, Werner, *A.* 281, 82). — Schmelzp.: 145°. Fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

4. Bis-p-Methophenylbutantetron, Di-p-Tolyltetraketon $C_{18}H_{14}O_4 = CH_3.C_6H_4.CO.CO.CO.CO.C_6H_4.CH_3$. **Hydrat** $C_{18}H_{16}O_5 = CH_3.C_6H_4.CO.C(OH)_2.CO.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von p-Toluylformoxim in HNO_3 (spec. Gew. = 1,3) (Abenius, Söderbaum, *B.* 25, 3474). — Lange, schwefelgelbe Nadeln oder Prismen (aus CS_2); die Krystalle enthalten zuweilen CS_2. Schmelzp.: 83°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heifsem CS_2, schwer in Eisessig und Benzol.

Dioxim $C_{18}H_{16}N_2O_4 = CH_3.C_6H_4.C(:N.OH).CO.CO.C(:N.OH).C_6H_4.CH_3$. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 181° (Abenius, Söderbaum). Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O in glänzenden Blättchen.

5. Diphenylhexantetron(1,3,4,6), Oxalyldiacetophenon $C_{18}H_{14}O_4 = C_2O_2(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Man übergiefst alkoholfreies Natriumäthylat (2 Mol.) mit absolutem Aether und fügt, unter Eiskühlung, 2 Mol. Acetophenon und dann 1 Mol. Oxaldiäthylester hinzu (Brömme, Claisen, *B.* 21, 1134). — *D.* Man trägt 40 g Natrium in 500 g absol. Aether ein, tröpfelt 40 ccm absol. Alkohol hinzu, versetzt, nach einigen Stunden, unter Kühlung mit 10 g Acetophenon, und tröpfelt dann allmählich ein Gemisch aus 100 g Acetophenon und 120 g Oxalester hinzu (P. Schmidt, *B.* 28, 1206). Man lässt, unter jeweiligem Umrühren, einige Tage stehen, suspendirt das fest gewordene und zerriebene Gemisch in Eiswasser, versetzt mit HCl und erwärmt einige Zeit. — Lange, gelbe, glänzende Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 179—180°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leichter in heifsem Eisessig und $CHCl_3$. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und wird daraus durch CO_2 gefällt. Beim Kochen mit Alkalien wird Acetophenon abgespalten. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv dunkelbraunroth gefärbt. Bei der Reduktion mit Zinkstaub (+ Eisessig) enteht eine amorphe **Verbindung** $C_{18}H_{14}O_2$ vom Schmelzp.: 120—140°. Mit Zinkstaub und Salzsäure (+ Benzol) entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$. Beim Kochen der Lösung in Eisessig entsteht Diphenylhexenoldion $C_{18}H_{16}O_3$. Beim Kochen mit Phenylhydrazin und Eisessig entsteht Tetraphenyldipyrazol $C_{30}H_{22}N_4$. — $Cu.C_{18}H_{12}O_4$. Gelbgrünes, amorphes Pulver. Schmilzt nicht bei 220° (Schmidt).

Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$. *B.* Beim Eintragen, unter Umschütteln, von Zinkstaub in, mit Aether (oder Benzol) und HCl (von 20 %) übergossenes, Oxalyldiacetophenon (P. Schmidt, *B.* 28, 1207). Der Rückstand, nach Verjagung des Aethers, wird aus CS_2 umkrystallisirt. — Blätter (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 79°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$, fast unlöslich in Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv dunkelroth gefärbt. Beim Erwärmen mit Alkohol (oder Eisessig) entsteht eine Verbindung α-$C_{18}H_{14}O_3$. Beim Kochen mit Wasser entsteht eine isomere Verbindung β-$C_{18}H_{14}O_3$. — $Cu(C_{18}H_{15}O_4)_2$. Niederschlag, aus blassgrünen Nädelchen bestehend. Schmelzp.: 187°.

Dioxim $C_{18}H_{16}N_2O_3$. Entsteht, neben einer in Kugeln krystallisirenden **Verbindung** vom Schmelzpunkt 168—169°, aus der Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$ (Schmelzp.: 79°), $NH_3O.HCl$ und Na_2CO_3 (P. Schmidt, *B.* 28, 1208). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 157—158°.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$. a. α-Derivat. *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$ (Schmelzp.: 79°) mit Alkohol (oder Eisessig) (P. Schmidt, *B.* 28, 1209). Beim Zersetzen des Salzes $Cu(C_{18}H_{15}O_4)_2$ jener Verbindung durch konc. HCl (Sch.). — Feines Pulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Sehr schwer löslich in Aether. Bei der Reduktion mit HJ (+ Eisessig) entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_2$ (Schmelzp.: 119—120°).

Oxim $C_{18}H_{15}NO_3 = C_{18}H_{14}O_2{:}N.OH$. Feine Nädelchen. Schmilzt bei 185° unter Zersetzung (SCHMIDT).

b. β-Derivat. *B.* Beim Kochen der α-Verbindung $C_{18}H_{16}O_4$ (Schmelzp.: 79°) mit (600 Thln.) Wasser (P. SCHMIDT, *B.* 28, 1209). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 172—173°.

Oxim $C_{18}H_{15}NO_3 = C_{18}H_{14}O_2{:}N.OH$. Krystallpulver. Schmelzpunkt: 179 — 180° (SCHMIDT).

Verbindung $C_{18}H_{14}O_2$. *B.* Beim Aufkochen einer eisessigsauren Lösung der α-Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$ (Schmelzp.: 142°) mit überschüssiger HJ (spec. Gew. = 1,7) (SCHMIDT, *B.* 28, 1210). Man giefst das Produkt in verd. Natriumbisulfitlösung. — Prismen (aus Ligroïn + Eisessig). Schmelzp.: 119—120°.

Oxim $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{18}H_{14}O.N.OH$. Nadeln. Schmilzt bei 192° unter Zersetzung (SCHMIDT).

Diphenylhexenoldion $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.CO.CH{:}CH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung von Oxalyldiacetophenon mit HJ (P. SCHMIDT, *B.* 28, 1210). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 114—115°. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelroth gefärbt. Liefert, mit Brom, eine Verbindung $C_{18}H_{16}Br_2O_3$.

Dioxim $C_{18}H_{16}N_2O_2 = \frac{C_6H_5.CH(OH).CH_2.C \text{---} C.CH{:}CH.C_6H_5}{\ddot{N}.O.\ddot{N}}$. Schmelzpunkt: 132° (SCHMIDT).

Dibromderivat $C_{18}H_{16}Br_2O_3 = C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$. *B.* Aus (1 Mol.) Diphenylhexenoldion, gelöst in CS_2, und (2 At.) Brom (P. SCHMIDT, *B.* 28, 1211). — Prismen ((aus Alkohol). Schmilzt bei 127° unter Zersetzung.

6. Biindandionyl, Bisdiketohydrinden $C_{18}H_{10}O_4 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH.CH\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$.

B. Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen von Aethindiphtalid $C_{18}H_{10}O_4$, vertheilt in Holzgeist, mit einer Lösung von Natrium in Holzgeist (NATHANSON, *B.* 26, 2582). — Lange, violette Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bei 350°. Löst sich in Kalilauge mit violetter Farbe.

7. Ketone $C_{20}H_{18}O_4$.

1. ***Di-1,3-4-Xylyl-p-Tetraketon*** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CO.CO.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 1,3-Xyloyl-4-Formoïn $C_{20}H_{12}O_4$ und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* 25, 3475). — Glänzende, scharlachrothe Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w.

Dihydrat $C_{20}H_{22}O_6 = (CH_3)_2.C_6H_3.CO.C(OH)_2.C(OH)_2.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Dixylyltetraketon in Eisessig mit viel Wasser (ABENIUS, SÖDERBAUM). — Vierseitige, hellgelbe Prismen. Geht, beim Erhitzen, in Dixylyltetraketon über.

2. ***1,2-4-Dixylyltetraketonhydrat*** $C_{20}H_{20}O_5 = (CH_3)_2C_6H_3.CO.C(OH)_2.CO.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1,2-4-Xyloylformoïn $C_{20}H_{20}O_4$ in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (SÖDERBAUM, *B.* 27, 660). — Kurze, gelbe Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 108°, unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn.

3. ***1,4-2-Dixylyltetraketonhydrat*** $C_{20}H_{20}O_5 = (CH_3)_2C_6H_3.CO.C(OH)_2.CO.CO.C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1,4-2-Xyloylformoïn $C_{20}H_{20}O_4$ in gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (SÖDERBAUM, *B.* 27, 662). — Hochgelbe Prismen (aus Benzol). Schmilzt, unter Schäumen, bei 109—110°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

4. ***Diacetyldibenzoyläthan*** $(C_2H_3O,C_7H_5O).CH.CH(C_2H_3O,C_7H_5O)$. *B.* Beim Uebergiefsen der, in Aether suspendirten, Natriumverbindung des Benzoylacetons mit einer ätherischen Jodlösung (FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2133). $2C_6H_5.CO.CHNa.CO.CH_3 + J_2 = C_{20}H_{18}O_4 + 2NaJ$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—175°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien; schwer löslich in Aether, leichter in heifsem Alkohol.

8. Biphenylindandionyl, Bisphenyldiketohydrinden $C_{30}H_{18}O_4 =$

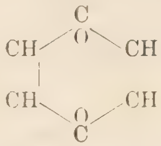
$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C(C_6H_5).C(C_6H_5)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Einleiten von N_2O_3 in eine alkoholische Lösung von β-Phenyl-αγ-Diketohydrinden (NATHANSON, *B.* 26, 2580). — Lanzettförmige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 208°.

9. Bi-m-Methophenylindandionyl, Bis-m-Tolyldiketohydrinden $C_{32}H_{22}O_4$ = $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C(C_6H_4.CH_3)_2.C(C_6H_4.CH_3)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Einleiten von HNO_2 in eine alkoholische Lösung von m-Tolyldiketohydrinden (BRAUN, *B.* 28, 1391). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 203—205°.

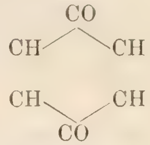
10. Hexaketon $C_{20}H_{26}O_6$. Dehydrobistetramethylacetol $(CH_3O)_2.C_{20}H_{24}O_6$ s. Bd. II, S. 1031.

X. Chinone.

Die Chinone entstehen durch Substitution zweier Wasserstoffatome (in der p- und auch in der o-Stellung), im Benzolkerne, durch zwei Atome Sauerstoff. Die Sauerstoffatome sind entweder unter sich gebunden (Fig. *a*) oder an Kohlenstoff gebunden (Fig. *b*). In letzterem Falle wären die Chinone nichts anderes als Diketone.



a.



b.

Die Chinone entstehen meistens durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe mit CrO_3 (und Essigsäure). Diketone von der Form $CH_3.CO.CO.R$ wandeln sich, beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, in Chinone um (PECHMANN, *B.* 21, 1417). $2CH_3.CO.CO.CH_3 = (CH_3)_2.C_6H_2O_2 + 2H_2O$. Die Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$ werden bei der Oxydation von p-Derivaten erhalten, wie p-Oxyphenole, p-Aminophenole, p-Diaminobasen . . . Anilinoderivate von Chinonen entstehen leicht durch Eintragen einer wässerigen Lösung von $K_2Cr_2O_7$ in eine essigsaure Lösung von p-Aminodimethylanilin und Phenolen (BAYRAC, *Bl.* [3] 11, 1129). $C_6H_5.OH + NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2 + O_2 = O.C_6H_4:N.C_6H_4.N(CH_3)_2 + 2H_2O$. Diese Anilinoderivate spalten, beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren, sofort Chinone ab (Darstellung von Chinonen). $O.C_6H_4:N.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_4.O_2 + NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$.

Durch Reduktion gehen die Chinone leicht in p-Oxyphenole über. Durch partielle Reduktion der Chinone oder besser durch vorsichtige Oxydation (mit Eisenchlorid) der p-Oxyphenole entstehen intermediäre Verbindungen — die Chinhydrone $C_nH_{2n-14}O_4$. Kaliumsulfit erzeugt mit Chinonen p-Oxyphenolsulfonsäuren. $C_{10}H_{12}O_2 + KHSO_3 = C_{10}H_{13}O_2(SO_3K)$.

Während die Oxyphenole farblos sind, erscheinen alle Chinone (meist gelb) gefärbt. Sie sind fest, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Mit grofser Leichtigkeit wird in den Chinonen der Wasserstoff durch Chlor substituirt. Die gechlorten Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen beim Behandeln der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ mit Braunstein und Salzsäure. Sie werden durch Reduktionsmittel in gechlorte p-Oxyphenole übergeführt. Das Chlor wird darin — namentlich in den höher gechlorten Chinonen — schon bei der Einwirkung von Kali — zum Theil, gegen Hydroxyl ausgewechselt. Mit Salzsäure verbinden sich die Chinone zu gechlorten Hydrochinonen. $C_6H_4O_2 + 2HCl = C_6H_4(OH)_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl(OH)_2 + HCl$. Mit Bromwasserstoffsäure verbinden sich die Chinone ebenso zu gebromten Hydrochinonen, und in analoger Weise verhalten sich die Chinone gegen Säurechloride (H. SCHULZ, *B.* 15, 653). $C_6H_4O_2 + 2C_2H_3O.Cl = C_6H_4(C_2H_3O_2)_2 + Cl_2$ und $C_6H_4(C_2H_3O_2)_2 + Cl_2 = C_6H_3Cl(C_2H_3O_2)_2 + HCl$. Die Chinone verbinden sich direkt mit NH_3 und mit (primären und sekundären) Alkoholbasen. Es entstehen Aminoderivate, unter gleichzeitiger Bildung von Hydrochinonen. $3C_6H_4O_2 + 2NH_2(C_6H_5) = C_6H_2(NH.C_6H_5)_2O_2 + 2C_6H_4(OH)_2$.

Mit salzsaurem Hydroxylamin liefern die Chinone Nitrosophenole: $C_6H_4O_2 + NH_3O.HCl = C_6H_4(NO)(OH) + HCl + H_2O$, während freies Hydroxylamin blos Reduktion zu Hydrochinonen veranlasst. Durch Behandeln der p-Nitrosophenole mit salzsaurem Hydroxylamin erhält man Hydroxylaminbiderivate der Chinone (Dioxime). $C_6H_4(NO).OH + NH_3O = C_6H_4(N.OH)_2 + H_2O$. Diese Dioxime werden von rothem Blutlaugensalz und Kali zu p-Dinitrosoderivaten und von rauchender HNO_3 zu Dinitroderivaten der Kohlenwasserstoffe oxydirt. $C_6H_4(N.OH)_2 + O = C_6H_4(NO)_2 + H_2O$.

Chinone und Aminophenole s. S. 168.

Chinonchlorimide, wie z. B. $C_6H_4\langle{}^{NCl}_{O}$, entstehen beim Versetzen von salzsaurem p-Aminophenol (oder dessen Substitutionsprodukten) mit Chlorkalklösung. $NH_2.C_6H_4.OH + Cl_4 = C_6H_4.NClO + 3HCl$. Mit tertiären Basen liefern die Chinonchlorimide Derivate nach folgender Gleichung: $C_6H_4NClO + C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_4\langle{}^{N.C_6H_4.N(CH_3)_2}_{O} + HCl$. Mit Phenol und Alkali wandeln sie sich in Phenolimide um, von denen aber nur die Substitutionsprodukte beständig sind.

$$C_6H_2Br_2\langle{}^{NCl}_{O} + C_6H_5.OH + NaOH = C_6H_2Br_2\langle{}^{N.C_6H_4.OH}_{O} + NaCl + H_2O.$$

A. Chinon $C_nH_{2n-6}O_2$.

Campherchinon $C_{10}H_{14}O_2$ s. Campher.

B. Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$.

I. Chinon $C_6H_4O_2$. a. ***o-Chinon*** (O:O = 1:2). Nicht im freien Zustande bekannt.

Tetrachlor-o-Chinon $C_6Cl_4O_2$. *B.* Durch Oxydation von Tetrachlorbrenzkatechin mit Salpetersäure, daher auch beim Einleiten von Chlor in eine heiſse, essigsaure Lösung von Brenzkatechin (ZINCKE, *B.* 20, 1779). Man unterbricht das Einleiten von Chlor, wenn die Lösung intensiv rothgelb gefärbt ist, und fällt dann durch Wasser. — Tiefrothes Krystallpulver. Schmelzp.: 129—130° (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 21, 2730). Verbindet sich mit Chlor zu Hexachlordiketohexen $C_6Cl_6O_2$ s. Bd. I, S. 1023.

Tetrabrom-o-Chinon $C_6Br_4O_2$. *B.* Bei der Oxydation einer eisessigsauren Lösung von Tetrabrombrenzkatechin durch Brom (STENHOUSE, *A.* 177, 197), Chlor oder Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ZINCKE, *B.* 20, 1777). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um. — Dicke, dunkel granatrothe Prismen und Tafeln oder dunkelrothe, metallglänzende Blätter. Schmelzp.: 150—151°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Wirkt oxydirend, dabei in Tetrabrombrenzkatechin übergehend. Erzeugt aus Dimethylanilin, in essigsaurer Lösung, einen blauen Farbstoff. Macht aus HBr Brom frei; oxydirt SO_2 zu H_2SO_4. Verbindet sich mit Tetrabrombrenzkatechin zu einer in schwarzen Nädelchen krystallisirenden Verbindung. Liefert, mit Anilin, in essigsaurer Lösung, ein bei 172—173° schmelzendes Anilid, das in schwarzen Nadeln krystallisirt. Wird durch Alkalien grün gefärbt.

3,5,6-Trichlor-4 Oxychinon $C_6HCl_3O_3 = C(OH)\langle{}^{CCl:CCl}_{CCl.CO}\rangle CO$. **Methyläther** $C_7H_3Cl_3O_3 = C_6Cl_3O_3.CH_3$. Bei vorsichtiger Oxydation von 3,5,6-Trichlor-1,2,4-Phentriol-2,4-Dimethyläther, vertheilt in Eisessig, mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 555). Man tröpfelt Eiswasser bis zur beginnenden Fällung hinzu. — Tiefrothe Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in Ligroïn. Konc. HCl erzeugt Trichloroxy-p-Chinon.

b. ***p-Chinon*** (gewöhnliches). *B.* Bei der Einwirkung eines Gemenges von Kaliumdichromat (oder Braunstein) und verdünnter Schwefelsäure auf Chinasäure (WOSKRESENSKY, *A.* 27, 268), auf Hydrochinon (WÖHLER, *A.* 51, 152), Anilin, Benzidin (HOFMANN, *J.* 1863, 415), p-Phenylendiamin (HOFMANN, *J.* 1863, 422), p-Anilinsulfonsäure (MEYER, ADOR, *A.* 159, 7; SCHRADER, *B.* 8, 760), p-Phenolsulfonsäure (SCHRADER), Arbutin (STRECKER, *A.* 107, 233), der Kaffeeblätter, der Blätter von Ilex aquafolium, und wahrscheinlich vieler anderen Pflanzen (STENHOUSE, *A.* 89, 247). Anilinschwarz (NIETZKI, *B.* 10, 1934). Beim Zerlegen der Benzolverbindung $C_6H_4.2CrO_2Cl$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 270). Beim Erwärmen von Chinondimethylanilimid (s. d.) mit verd. H_2SO_4. — *D.* In eine stets kalt gehaltene Lösung von 1 Thl. Anilin in 25 Thln. H_2O und 8 Thln. H_2SO_4 trägt man allmählich eine koncentrirte Lösung von $Na_2Cr_2O_7$ ein und schüttelt dann mit Aether aus (NIETZKI, *B.* 19, 1468; vgl. *A.* 215, 127; SEYDA, *B.* 16, 687). Man versetzt die Anilinlösung erst allmählich mit $^1/_3$ der erforderlichen Menge $Na_2Cr_2O_7$, lässt 12—24 Stunden stehen und trägt dann den Rest an $Na_2Cr_2O_7$ ein (SCHNITER, *B.* 20, 2283). Man versetzt die koncentrirte wässerige Lösung von 1 Thl. Hydrochinon mit 2 Thln. H_2SO_4 und giebt, unter guter Kühlung, eine koncentrirte Lösung von $Na_2Cr_2O_7$ hinzu (NIETZKI). Man krystallisirt das Chinon aus heiſsem Ligroïn um (HESSE, *A.* 200, 240) und filtrirt das aus-

geschiedene Chinon ab, ehe die Lösung völlig erkaltet (SARAUW, *A.* 209, 99). Man leitet Wasserdampf durch ein frisch bereitetes Gemisch aus 5 Thln. Hydrochinon, 6 Thln. gepulvertem Braunstein, 21 Thln. H_2O und 7 Thln. Vitriolöl (CLARK, *Am.* 14, 555). — Gelbe, lange, monokline (HENNIGES, *J.* 1882, 367; HINTZE, *J.* 1882, 777) Prismen (aus Wasser). Sublimirt in goldgelben Nadeln. Riecht durchdringend chlorähnlich. Die wässerige Lösung färbt die Haut braun. Schmelzp.: 115,7° (HESSE, *A.* 114, 300). Spec. Gew. = 1,307—1,318 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1071). Brechungsvermögen: NASINI, ANDERLINI, *G.* 24 [1] 160. Verbrennungswärme = 656,8 Cal. (BERTHELOT, RECOURA, *A. ch.* [6] 13, 312). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Ligroïn (HESSE, *A.* 200, 240). Unzersetzt löslich in kalter, koncentrirter Salpetersäure. Beim Erhitzen von Chinon, für sich im Rohr, auf 160° oder mit Wasser (im Rohr) auf 100° entstehen Hydrochinon, Chinhydron u. a. Körper (SCHEID, *A.* 218, 227). Die Bildung von Hydrochinon und Chinhydron erfolgt sehr leicht beim Erwärmen von Chinon mit einer wässerigen Natriumacetatlösung (HESSE, *A.* 220, 367). Bleibt eine Lösung von Chinon in verdünntem Alkohol (2 Thle. Alkohol von 91 % und 15 Thle. Wasser) 5 Monate lang in einem verschlossenen Gefäfse an der Sonne stehen, so ist es völlig in Hydrochinon umgewandelt (CIAMICIAN, *G.* 16, 111). Liefert mit Schwefelsäure (von 50 %) ein braunviolettes Kondensationsprodukt (LIEBERMANN, *B.* 18, 967). — Koncentrirte Salpetersäure oxydirt, in der Wärme, das Chinon zu Oxalsäure und Pikrinsäure (SCHOONBROODT, *Bl.* [1861] 3, 107). Eine alkalische Chinonlösung absorbirt, an der Luft, Sauerstoff und bildet Tannomelansäure $C_6H_4O_3$ (siehe Oxychinon). Freies Chlor erzeugt vorzugsweise Trichlorchinon; mit HCl und $KClO_3$ entsteht Chloranil; ClO_2 erzeugt Trichloracetylakrylsäure $C_5H_3Cl_3O_3$. Verdünnte Salzsäure ist ohne Wirkung auf Chinon; mit koncentrirter Salzsäure verbindet sich Chinon zu Chlorhydrochinon. Nimmt direkt 2 und 4 At. Brom auf. Leitet man Bromwasserstoffgas in eine Lösung von Chinon in $CHCl_3$, so fällt Chinhydron aus, das bei weiterem Einleiten von HBr in Bromhydrochinon, gemengt mit etwas Dibromhydrochinon, übergeht. Erwärmt man Chinon mit wässeriger Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 125°), so bildet sich auch erst Chinhydron, aber dieses wird bald in Dibromhydrochinon und wenig Bromhydrochinon umgewandelt (SARAUW, *A.* 209, 99). $2C_6H_4O_2 + 2HBr = C_{12}H_{10}O_4 + 2Br$; — $C_6H_4O_2 + Br_2 = C_6H_3BrO_2 + HBr = C_6H_4Br_2O_2$; — $C_{12}H_{10}O_4 + Br_2 = 2C_6H_5BrO_2$. Jodwasserstoffsäure reducirt Chinon zu Hydrochinon, unter vorheriger Bildung von Chinhydron. PCl_5 wirkt in der Wärme lebhaft auf Chinon ein und liefert ein dickes Oel $C_{12}H_7Cl_8P_3O_4$ (?), das, beim Behandeln mit Wasser, in HCl, phosphorige Säure, Chlorhydrochinon und sehr wenig Dichlorhydrochinon zerfällt. Erhitzt man das Produkt, vor dem Behandeln mit Wasser, stärker, so entstehen, bei der darauffolgenden Einwirkung von Wasser, auch wieder HCl, H_3PO_3 und Chlorhydrochinon, das Dichlorhydrochinon aber in gröfserer Menge (SCHEID, *A.* 218, 198). $POCl_3$ wirkt in der Wärme auf Chinon ein und erzeugt ein Produkt, das mit Wasser, unter Abscheidung von HCl, H_3PO_4, Chlorhydrochinon und einen Körper $C_{21}H_{14}O_{11}$ (?) zerfällt (SCHEID). Von freiem Hydroxylamin wird Chinon zu Hydrochinon reducirt; mit salzsaurem Hydroxylamin entstehen p-Nitrosophenol (GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 213) und Chinondioxim $C_6H_6N_2O_2$. Chinon und NH_3 siehe Chinonamid; mit Anilin verbindet sich Chinon zu Dianilinochinon. Liefert mit Harnstoff bei 150° die Verbindung $C_7H_6N_2O_3$ (GRIMALDI, *G.* 25 [1] 79). Liefert, mit o-Aminobenzoësäure, in Gegenwart von Eisessig, Chinondiaminobenzoësäure und die Verbindung $C_{27}H_{19}N_3O_7$. aa-Methylphenylhydrazin erzeugt Dimethyldiphenyltetrazon und Hydrochinon (MACPHERSON, *B.* 28, 2415). Mit aa-Phenylbenzoylhydrazon entsteht aber das Hydrazon $O.C_6H_4:N.N(C_6H_5).C_7H_5O$. Wasserfreie Blausäure verbindet sich nicht mit Chinon (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 143). Schwefelwasserstoff bewirkt Reduktion zu Chinhydron und erzeugt daneben zwei schwefelhaltige Körper. Gelbes Schwefelammonium bewirkt, schon in der Kälte, Reduktion zu Hydrochinon (WILLGERODT, *B.* 20, 2470). Verhalten gegen Kalium: ASTRE, *Bl.* [3] 13, 1037; gegen Kaliumäthylat: ASTRE, *Bl.* [3] 13, 1070. Beim Einleiten von Sauerstoff in eine erwärmte Lösung von Chinon in (alkoholischem) Kali entstehen die Salze KC_6HO_6 resp. $K_2C_6O_6$. Beim Versetzen einer verd. ätherischen Chinonlösung mit konc. alkoholischem Kali, in einer Wasserstoffatmosphäre, fällt ein blaues, krystallinisches Salz $K.C_6H_3O_2 + H_2O$ aus, das sich, schon an der Luft, zersetzt (ASTRE). Chinon verbindet sich direkt mit Phenol, Thiophenol und Pyrogallol. Mit Natriumphenylat entsteht das Salz $C_6H_4O_2.2C_6H_5ONa$. Verbindet sich im direkten Sonnenlicht mit Aldehyden; mit Benzaldehyd entstehen Dioxybenzophenonmonobenzoat und Chinhydron. Benzolsulfinsäure erzeugt 1,4-Dioxydiphenylsulfon $C_6H_5.SO_2.C_6H_3(OH)_2$. Beim Kochen von Chinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Hydrochinonacetat (BUSCHKA, *B.* 14, 1327). Dieselbe Verbindung entsteht aus Chinon und Essigsäureanhydrid bei 260° (SARAUW, *A.* 209, 129). Liefert, beim Erwärmen mit Acetylchlorid, Chlorhydrochinondiacetat, α-Dichlorhydrochinondiacetat und etwas Hydrochinondiacetat.

Acetylbromid wirkt lebhaft auf Chinon ein, unter Entwickelung von Brom und HBr und liefert Acetate von Brom- und Dibromhydrochinon. Mit Acetessigester (und $ZnCl_2$) entstehen p-Oxybenzo-α-Methylfuran-β-Carbonsäureester $C_{10}H_7O_4.C_2H_5$ und Benzodimethyl-p-Difurandicarbonsäureester $C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$. — Verhalten von Chinon gegen Basen: KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 178.

Reaktion auf Chinon. Eine wässerige Chinonlösung färbt sich, auf Zusatz von 1—2 Tropfen einer alkoholischen Lösung von Hydrocörulignon, sofort gelbroth und scheidet, unter Entfärbung, stahlblau schillernde Nadeln von Cörulignon ab. (Nachweis von 5 mg Chinon in 1 l Wasser) (LIEBERMANN, *B.* 10, 1615).

Verbindungen des Chinons. $C_6H_4O_2 + 2C_6H_5.ONa = C_6H_2O_2.Na_2 + 2C_6H_5.OH$. Tiefblauer Niederschlag, erhalten aus Chinon (gelöst in Aether) und Natriumphenolat (JACKSON, OENSLAGER, *B.* 28, 1614). Das Salz $C_6H_2O_2.Na_2$ entsteht auch aus Chinon und β-Naphtolnatrium.

Chinondichlorid $C_6H_4O_2Cl_2 = \begin{matrix}CH.CO.CHCl\\ \dot{C}H.CO.\dot{C}HCl\end{matrix}$. *B.* Man leitet 3—4 Stunden lang trockenes Chlor durch ein, im Kältegemisch befindliches, Gemenge aus 10 g Chinon und 60 g trockenem $CHCl_3$ (CLARK, *Am.* 14, 556). Beim Eintröpfeln von ($1^1/_2$ Mol.) SO_2Cl_2 in eine eiskalte Lösung von Hydrochinon in absol. Aether (PERATONER, GENCO, *G.* 24 [2] 384). — Dünne Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 146°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in 30 Thln. kaltem $CHCl_3$, schwer in Aether. Unzersetzt löslich in warmer, rauchender Salpetersäure. Wird durch Alkalien sofort zersetzt. Beim Kochen mit wässerigem Alkohol entsteht Chlorhydrochinon. Wird von Zink (+ Essigsäure) in Hydrochinon übergeführt. Wässerige SO_2 erzeugt 2,3-Dichlorhydrochinon.

Tetrachlorid $C_6H_4O_2Cl_4 = \begin{matrix}CHCl.CO.CHCl\\ \dot{C}HCl.CO.\dot{C}HCl\end{matrix}$. *B.* Man leitet $^1/_2$ Stunde lang trockenes Chlor durch eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. Chinondichlorid in 40 Thln. trockenem $CHCl_3$ (CLARK, *Am.* 14, 357). Man lässt im Kältegemisch stehen und befördert die Abscheidung des Tetrachlorids durch Reiben der Gefäfswände. Beim Eintröpfeln von (3 Mol.) SO_2Cl_2 in eine eiskalte Lösung von Hydrochinon in absol. Aether (PERATONER, GENCO, *G.* 24 [2] 386). — Flache Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 226° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Wasser entstehen 2,6- und 2,5-Dichlorchinon. Wird von Zinkstaub (+ Essigsäure) in Hydrochinon übergeführt. Wässerige SO_2 erzeugt Trichlorhydrochinon.

Dibromid $C_6H_4O_2.Br_2 = CO\left\langle\begin{matrix}CHBr.CHBr\\ CH:CH\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Aus Chinon und Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (SARAUW, *A.* 209, 111; NEF, *J. pr.* [2] 42, 182). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86—87°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, etwas schwieriger in Ligroïn. Wandelt sich allmählich in p-Dibromhydrochinon um. Wird von kaltem Wasser langsam, schneller beim Erhitzen damit zerlegt in HBr und Bromchinon. Löst sich unzersetzt in kalter, rauch. HNO_3. Wird vom Zinkstaub (+ Eisessig) glatt zu Hydrochinon reducirt.

Tetrabromid $C_6H_4O_2Br_4 = CO\left\langle\begin{matrix}CHBr.CHBr\\ CHBr.CHBr\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Bei einigem Stehen von Chinon und (2 Mol.) Brom, beide gelöst in $CHCl_3$ (NEF). — Glänzende, äufserst schwer lösliche Schuppen. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 170—175°. Zerfällt, beim Kochen mit wässerigem Alkohol, in HBr und m- und p-Dibromchinon. Wird von Zinkstaub (+ Eisessig) glatt zu Hydrochinon reducirt.

Dichloriddibromid $C_6H_4O_2Cl_2Br_2 = \begin{matrix}CHCl.CO.CHBr\\ \dot{C}HCl.CO.\dot{C}HBr\end{matrix}$. *B.* Beim Stehen von Chinondichlorid, gelöst in $CHCl_3$, mit (2 At.) Brom (CLARK, *Am.* 14, 559). — Krystallinisch. Schmilzt bei 202—203° unter Zersetzung. Beim Kochen mit Weingeist entstehen m- und p-Chlorbromchinon.

Verbindungen mit H_2S (WÖHLER, *A.* 69, 294). **Braunes Sulfohydrochinon** $C_{12}H_{10}S_2O_4$ (?). Entsteht, neben Chinhydron, beim Einleiten von überschüssigem Schwefelwasserstoff in eine wässerige Chinonlösung. — Wurde nicht rein erhalten.

Gelbes Sulfohydrochinon $C_{12}H_{12}SO_4$. *B.* Beim Sättigen einer alkoholischen Chinonlösung mit H_2S. — Gelbliche, krystallinische Masse. Schmilzt unter 100° unter theilweiser Zersetzung. Verwandelt sich, mit einer Chinonlösung, in braunes Sulfohydrochinon.

Verbindungen mit Nitranilin $C_6H_4O_2 + C_6H_4(NO_2).NH_2$. a. ***o-Nitranilinderivat.*** *D.* Durch Vermischen der Benzollösungen der Komponenten (HEBEBRAND, *B.* 15, 1976). — Grofse, rothe Krystalle. Schmelzp.: 94—97°.

b. ***p-Nitranilinderivat.*** Groſse, dunkelrothe Krystalle. Schmelzp.: 115—120° (HEBEBRAND).

Chinonamid $3C_6H_4O_2.NH_3$ (?). Chinon absorbirt Ammoniakgas und wandelt sich in eine smaragdgrüne, krystallinische Substanz um, welche durch Wasser rasch zersetzt wird (WOSKRESENSKY, *Berz. Jahresb.* 26, 801). — Alkoholisches Ammoniak wirkt äuſserst heftig auf Chinon ein und liefert ein braunes Pulver (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 178). Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf trockenes Chinon entstehen Hydrochinon, Chinhydron und ein schwarzer Körper $C_{12}H_9NO_4$. Läſst man die Einwirkung von NH_3 in Gegenwart von $CHCl_3$ oder wasserfreiem Aether, vor sich gehen, so entstehen Hydrochinon, Chinhydron und ein brauner Körper $C_6H_5NO_2$ (HEBEBRAND, ZINCKE, *B.* 16, 1556).

Chinonchlorimid $C_6H_4\langle{}^{NCl}_{O}$. *B.* Beim Behandeln von p-Aminophenol (SCHMITT, BENNEWITZ, *J. pr.* [2] 8, 2) oder von Aminophenetol $NH_2.C_6H_4.OC_2H_5$ (SCHMITT, *J. pr.* [2] 19, 315) mit Chlorkalklösung. — *D.* 100 g p-Nitrophenol werden mit 130 g Sn und 500 bis 600 g koncentrirter HCl reducirt und die filtrirte Lösung auf 1 Liter verdünnt. Je 1 Vol. dieser Lösung wird mit 4 Vol. Wasser verdünnt, auf + 5° abgekühlt und mit so viel Chlorkalklösung versetzt, bis Niederschlag und Lösung rein gelb erscheinen (FOGH, *B.* 21, 890; vgl. SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 435). Man krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (HIRSCH, *B.* 13, 1903). — Goldgelbe Krystalle. Schmelzp.: 84,7 bis 85°. Verpufft bei höherer Temperatur. Nicht destillirbar, verflüchtigt sich aber leicht mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Essigsäure. Riecht chinonartig. Färbt die Haut und organische Substanzen dauernd braun. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, mit H_2S oder Natriumamalgam in HCl und p-Aminophenol. Beim Kochen mit Wasser entstehen NH_4Cl und Chinon. Mit SO_2 entsteht p-Aminophenolsulfonsäure. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl oder rauchender Salpetersäure. Verbindet sich mit koncentrirter Salzsäure zu Mono-, Di- und Trichloraminophenol. Löst man Chinonchlorimid in überschüssigem Phenol und giebt dann wenig Vitriolöl hinzu, so färbt sich die Masse dunkelkirschroth und giebt mit Kalilauge eine blaue Lösung.

Chinondichlordiimid $C_6H_4N_2Cl_2 = C_6H_4\langle{}^{NCl}_{NCl}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) salzsaurem p-Phenylendiamin mit Chlorkalklösung (entsprechend 3 Mol. Chlor) (KRAUSE, *B.* 12, 47). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 124° unter Verpuffen. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unter theilweiser Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem; sehr leicht in warmem Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol. Die Lösungen färben die Haut dauernd braun. Indifferent. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl und in kalter rauchender Salpetersäure. Wirkt stark oxydirend. Wird von Zinnchlorür, H_2S, SO_2 und Natriumamalgam glatt in p-Phenylendiamin zurückverwandelt. Verbindet sich mit Salzsäure zu Tetrachlor-p-Phenylendiamin. Mit Brom entsteht Dichlordibromchinon. Wandelt Rerorcin in Resorufin um. Verbindet sich mit Orcin zu Orcirufamin. Liefert, beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von β-Naphtylamin, Aminonaphtophenazin $C_{16}H_{11}N_3$ (siehe Basen $C_nH_{2n-21}N_3$). Ebenso entsteht mit Phenyl-β-Naphtylamin Phenylaminonaphtophenazin $C_{22}H_{15}N_3$. Liefert mit β-Naphtol die Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O$.

Phenylchinondiimid $C_6H_4\langle{}^{NH}_{N.C_6H_5}$ s. p-Phenylendiamin.

Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O = C_{10}H_6.O.C_6H_3(NH)$ (mit N-Brücke). *B.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Chinondichlordiimid mit β-Naphtol (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1745). $C_6H_4N_2Cl_2 + C_{10}H_7.OH = C_{16}H_{10}N_2O + 2HCl$. Man fällt die Lösung durch $ZnCl_2$, löst den Niederschlag in Wasser und fällt durch HNO_3 das Nitrat. — Starke Base. Liefert ein Acetylderivat, aber kein Diazoderivat. Färbt Seide und Wolle fuchsinroth. — $C_{16}H_{10}N_2O.HNO_3$. Schwer löslich.

Beim Eintragen von 1 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin in die auf 110° erhitzte Lösung von 1 Mol. (1 Thl.) β-Naphtol in (1 Thl.) Eisessig entsteht das Hydrochlorid (**Meldolablau**) einer **Base** $C_{18}H_{14}N_2O$ (?) (MELDOLA, *B.* 12, 2066), die wohl als das Dimethylderivat der Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O$ aufzufassen ist. Beim Erwärmen des Nitrats mit Anilin entsteht das Nitrat einer Base $(CH_3)_2.N.C_6H_3.O.C_{10}H_5.N.C_6H_5$ (mit O-Brücke).

Chinondibromdiimid $C_6H_4Br_2N_2$ (?) $= C_6H_4(NBr)_2$. *B.* Beim Versetzen von salzsaurem p-Phenylendiamin mit überschüssigem Bromwasser (KRAUSE, *B.* 12, 50). — Krystallinisch. Verpufft bei 86°.

Chinonphenylimid $C_{12}H_9NO = C_6H_4\langle^{O}_{N.C_6H_5}$. *B.* Beim Eintragen von (2 Mol.) gelbem Quecksilberoxyd in eine Benzollösung von p-Phenylaminophenol $NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$ (BANDROWSKI, *M.* 9, 134). Man kocht schliefslich ½ Stunde lang. — Feuerrothe Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, viel weniger in Ligroïn. Beim Kochen mit Säuren wird Chinon abgespalten. Beim Erwärmen mit Anilin entstehen Dianilinochinonanilid $C_{24}H_{19}N_3O$ und p-Phenylaminophenol $NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$.

Chinon-p-Tolylimid $C_{13}H_{11}NO = C_6H_4\langle^{O}_{N.C_6H_4.CH_3}$. *B.* Beim Eintragen von gelbem HgO in eine Benzollösung p-Tolylaminophenol (BANDROWSKI, *M.* 9, 135). — Tiefrothe Krystalle mit dunkelgrünem Schimmer (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., weniger in Ligroïn.

Chinonmonoxim $C_6H_4\langle^{O}_{N.OH}$. Siehe p-Nitrosophenol Bd. II, S. 677.

Benzoat $C_{13}H_9NO_3 = O.C_6H_4:N.O.C_7H_5O$. *B.* Aus Isonitrosophenolnatrium und Benzoylchlorid (WALKER, *B.* 17, 400; BRIDGE, *A.* 277, 97). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—174°. Sehr löslich in $CHCl_3$. Wird von kaltem Vitriolöl in Isonitrosophenol und Benzoësäure zerlegt. Nimmt direkt (2 At.) Chlor und Brom auf.

Dichlorid $C_{13}H_9Cl_2NO_3 = O.C_6H_4Cl_2:N.O.C_7H_5O$. Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 165° (BR., *A.* 277, 98). Zerfällt, beim Kochen mit wässerigem Alkohol, in HCl und zwei isomere Chlorisonitrosophenolbenzoate.

Dibromid $C_{13}H_9Br_2NO_3 = O.C_6H_4Br_2:N.O.C_7H_5O$. Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 145—146°, unter Zersetzung (BRIDGE).

Carbanilinochinonoxim $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_6H_4\langle^{O}_{NO.CO.NH.C_6H_5}$. *B.* Aus Chinonmonoxim (Isonitrosophenol) und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3105). — Gelbe, kurze Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich bei ca. 110°, ohne zu schmelzen.

Chinondioxim $C_6H_6N_2O_2 = C_6H_4(N.OH)_2$. *B.* Beim Stehen von Chinon, Hydrochinon, p-Nitrosophenol (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* 20, 614), von p-Nitrosoanilin $C_6H_4(NO).NH_2$ (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 685), von Benzyl-p-Nitrosoanilin (BÖDDINGHAUS, *A.* 263, 304) mit $NH_3O.HCl$. — *D.* Man übergiefst frisch bereitetes p-Nitrosophenol mit 50 Thln. Wasser, giebt 1 Mol. $NH_3O.HCl$ und 1 Mol. HCl hinzu und filtrirt nach 6—8 Tagen ab. Man wäscht den Niederschlag mit verdünntem NH_3, löst ihn dann in koncentrirtem NH_3 und fällt mit CO_2 (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* 21, 429; LOBRY, *R.* 13, 109). — Kurze, farblose Nadeln und lange, gelbe, feine Nadeln. Zersetzt sich gegen 240°. Fast unlöslich in verdünntem NH_3, löslich in konzentrirtem. Wird von rothem Blutlaugensalz (und Kali) zu Dinitrosobenzol oxydirt. Mit kalter, rauchender Salpetersäure entsteht p-Dinitrobenzol. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, Diacetylderivate.

Diacetylderivat $C_{10}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO.C_2H_3O)_2$. a. Synderivat $C_6H_4\begin{matrix}N.O.C_2H_3O\\ \\ N.O.C_2H_3O\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben dem Antiderivat, bei raschem Aufkochen von (1 Thl.) gepulvertem Chinondioxim mit (½ Thl.) geschmolzenem Natriumacetat und (3 Thln.) Essigsäureanhydrid (KEHRMANN, *B.* 28, 341). Man kühlt rasch ab und behandelt das Reaktionsprodukt wiederholt mit wenig heifsem Benzol, welches wesentlich das Synderivat löst. — Krystallisirt, aus Benzol, in benzolhaltigen, stark glänzenden, rasch verwitternden Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 147°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol. Geht, in der Wärme, in das Antiderivat über.

b. Antiderivat $\begin{matrix}N.O.C_2H_3O\\ C_6H_4\\ C_2H_3O.O.N\end{matrix}$. Entsteht ausschliefslich bei 10 Minuten langem Kochen von Chinondioxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, *B.* 28, 341). Bei kurzem Erhitzen des Synderivats über den Schmelzpunkt (K.). — Blätter (aus Toluol). Schmilzt bei 190° unter Zersetzung. Viel schwerer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, wie das Synderivat.

Substitutionsprodukte des Chinons. Die höher gechlorten Phenole gehen, beim Behandeln mit salpetriger Säure, in alkoholischer Lösung, leicht in gechlorte Chinone über. So entsteht aus Trichlorphenol Dichlorchinon (WESELSKY, *B.* 3, 464).

Monochlorchinon $C_6H_3ClO_2$. *B.* Bei der Destillation von chinasaurem Kupfer mit einem Gemisch aus Braunstein, Kochsalz und verdünnter Schwefelsäure (STAEDELER,

A. 69, 302). Bei der Oxydation von Chlorhydrochinon mit Chromsäuregemisch (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 145). — *D.* In eine koncentrirte wässerige Lösung von 10 Thln. Chlorhydrochinon trägt man allmählich und unter Eiskühlung ein Gemisch von 10 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 30 Thln. H_2O und 10 Thln. H_2SO_4 ein. Der gebildete Niederschlag wird mit wenig Eiswasser gewaschen und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol von beigemengtem, schwerer löslichem Dichlorchinon getrennt (L., SCH.). Man versetzt eine eiskalte Lösung von o-Chlor-p-Aminophenol in verdünnter H_2SO_4 mit der theoretischen Menge $K_2Cr_2O_7$ (KOLLREPP, *A.* 234, 14). — Gelbrothe, chinonartig riechende, rhombische (GRÜNLING, *J.* 1883, 1004) Krystalle. Schmelzp.: 57°. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Wasser, $CHCl_3$, Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl erst beim Erwärmen und dann mit schwarzbrauner Farbe. Wird von SO_2 leicht zu Chlorhydrochinon reducirt. Salzsäuregas, in eine Lösung von Chlorchinon in $CHCl_3$ geleitet, erzeugt 2,5-Dichlorhydrochinon. Beim Einleiten von HCl in eine Lösung in Aether oder HCl (spec. Gew. = 1,1) entstehen 2,3- und 2,5-Dichlorhydrochinon (PERATONER, GENCO, *G.* 24 [2], 394). Liefert mit Acetylchlorid nur 2,5-Dichlorhydrochinondiacetat und mit Acetylbromid Chlorbromhydrochinondiacetat. Verbindet sich mit m-Nitranilin, aber nicht mit o- oder p-Nitranilin (vgl. Chinon) (NIEMEYER, *A.* 228, 322). Mit Anilin entsteht Dianilinochinon $C_6H_2O_2.(NH.C_6H_5)_2$.

Verbindung mit m-Nitranilin $C_6H_3ClO_2 + 2C_6H_4(NO_2).NH_2$. *B.* Durch Vermischen der heifsen Benzollösungen von m-Nitranilin und überschüssigem Chlorchinon (NIEMEYER, *A.* 228, 324). — Dunkelgrüne Krystallbüschel. Wenig beständig. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

Chlorid $C_6H_3Cl_3O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CO.CHCl}{\dot{C}H.CO.CHCl}$. *B.* Bei eintägigem Stehen einer Lösung von Chlorhydrochinon in absol. Aether mit (1 Mol.) SO_2Cl_2 (PERATONER, GENCO, *G.* 24 [2], 386). — Perlmutterglänzende Tafeln. Sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 200°. Beim Kochen mit verd. Alkohol entstehen 2,6- und 2,5-Dichlorhydrochinon. Wässerige SO_2 erzeugt Trichlorhydrochinon.

2-Chlorchinonchlorimid(4) $C_6H_3Cl_2NO = C_6H_3Cl\langle{}^{NCl}_{O}$. *B.* Beim Eintragen von Chlorkalklösung in eine stets auf 0° gehaltene salzsaure Lösung von je 6 g salzsaurem o-Chlor-p-Aminophenol in $^1/_2$ l H_2O. (Man benutzt direkt die durch Behandeln von o-Chlor-p-Nitrophenol mit Sn und HCl erhaltene zinnhaltige Lösung). Sowie die Lösung gelb geworden ist, filtrirt man den Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus Alkohol oder Eisessig um (KOLLREPP, *A.* 234, 16). — Lange, gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 87° zu einem braunen Oele, das bei 110° verkohlt. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, äufserst leicht in Aether und $CHCl_3$. Wird von SO_2 zu Chloraminophenolsulfonsäure reducirt.

Nach LAUBENHEIMER (*B.* 9, 770) soll, beim Kochen von 4-Chlor-1,2-Dinitrobenzol mit Natronlauge, ein Chlorchinon entstehen. Dasselbe bildet kleine, flache, gelbe Nadeln mit grünem Reflex (aus Wasser). Schmelzp.: 120°. Schmilzt nicht in siedendem Wasser. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether. Die wässerige Lösung färbt die Haut nicht. Leicht sublimirbar. — Theoretisch ist nur ein Chlorchinon möglich.

2-Chlorchinonoxim(4) (O = 1) $C_6H_4ClNO_2 = O.C_6H_3Cl:N.OH$. *B.* Aus Chlorchinon und $NH_3O.HCl$ (KEHRMANN, *B.* 21, 3316; *A.* 279, 30; BRIDGE, *A.* 277, 100). — Nadeln. Schmilzt bei 141° unter Zersetzung.

Methyläther $C_7H_6ClNO_2 = O.C_6H_3Cl:N.OCH_3$. *B.* Entsteht in zwei Modifikationen (N:Cl:O = 1:2 und 3:4) aus p-Isonitrosophenolmethylätherchlorid mit wässerigem Alkohol oder aus Chlorchinon (gelöst in Alkohol) und salzsaurem Methylhydroxylamin (BRIDGE, *A.* 277, 90; KEHRMANN, *A.* 279, 35), Man trennt die beiden Isomeren durch Ligroïn.

a. α-Derivat. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 123° (BR.). Sublimirt unzersetzt.

b. β-Derivat. Prismen (aus Ligroïn). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 114—115° (K.). Werden beide wiederholt geschmolzen, so zeigen sie, nach dem Erstarren, den Schmelzpunkt: 97°.

Benzoat $C_{13}H_8ClNO_3 = O.C_6H_3Cl:N.OC_7H_5O$. *B.* Entsteht, in zwei isomeren Modifikationen, beim Kochen des Dichlorides des Chinonoximbenzoates mit Alkohol (von 50%) (BRIDGE, *A.* 277, 98). Aus Chlorchinonoxim mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid (BR.). Man trennt die beiden Benzoate durch kochenden Alkohol.

a. α-Derivat. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 197° (BR.); 192° (K.). Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. HNO_3 erzeugt 6-Chlor-2,4-Dinitrophenol. Mit Sn + HCl entsteht 2-Chlor-4-Aminophenol (KEHRMANN, *B.* 27, 218).

b. *β*-Derivat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Viel löslicher als das *α*-Derivat. Verhält sich gegen HNO_3 und gegen salzsaures $SnCl_2$ wie das *α*-Derivat (KEHRMANN).

o-Chlorchinondioxim $C_6H_5ClN_2O_2 = C_6H_3Cl(N.OH)_2$. *B.* Bei längerem Kochen der wässerigen Lösung von o-Chlor-p-Nitrosophenol mit $NH_3O.HCl$ (KEHRMANN, *B.* 21, 3317). — Graugelbe Nadeln (aus Benzol). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Dichlorchinon $C_6H_2Cl_2O_2$. a. 2,3-Dichlorchinon. *B.* Beim Destilliren, von 2 g 2,3-Dichlorhydrochinon mit 2,5 g Braunstein und 15 g verd. Schwefelsäure(1:4) (PERATONER, GENCO, *G.* 24, [2] 379). — Gelbe, glänzende Täfelchen. Schmelzp.: 96°.

b. 2,5-Dichlorchinon. *B.* Bei der Destillation von chinasaurem Kupfer mit Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure (STAEDELER, *A.* 69, 309). Beim Behandeln von Benzol mit ClO_2 (CARIUS, *A.* 143, 316). Bei der Oxydation von 2,5-Dichlorhydrochinon mit verdünnter Salpetersäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 150). Bei der Oxydation von 2,5-Dichloranilin mit Chromsäuregemisch (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 150). Bei der Oxydation von 2,5-Dichlor-p-Phenylendiamin $C_6H_2Cl_2(NH_2)_2$ mit Chromsäuregemisch (MÖHLAU, *B.* 19, 2010). — *D.* Man behandelt Chinon zweimal nacheinander (Bildung von Chlor-, resp. Dichlorhydrochinon) mit HCl und $K_2Cr_2O_7$ (+ verd. H_2SO_4) (HANTZSCH, SCHNITER, *B.* 20, 2279; LING, *Soc.* 61, 558). — Dunkelgelbe, monokline Tafeln (FOCK, *J.* 1882, 777). Schmilzt bei 161° zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, reichlich löslich in kochendem, starkem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und $CHCl_3$. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Aus der Lösung in überschüssiger Kalilösung scheiden sich, bei längerem Stehen, rothe Prismen eines Kaliumsalzes ab; daneben wird Dichlorhydrochinon gebildet. Geht, beim Kochen mit schwefliger Säure, in 2,5-Dichlorhydrochinon über. Verbindet sich mit koncentrirter HCl zu Tri- und Tetrachlorhydrochinon. Verbindet sich mit 2 Mol. m-Nitranilin, aber nicht mit o- oder p-Nitranilin. Liefert mit Anilin erst Dichloranilinochinon und dann Dichlordianilinochinon.

Verbindung mit m-Nitranilin $C_6H_2Cl_2O_2 + 2C_6H_4(NO_2).NH_2$. *B.* Wie bei der Monochlorchinonverbindung (NIEMEYER, *A.* 228, 325). — Grünlich glänzende Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 110°. Ziemlich beständig.

Dichlorchinondichlordiimid $C_6H_2Cl_4N_2 = C_6H_2Cl_2\langle{NCl \atop NCl}$. *B.* Beim Behandeln von 2,5-Dichlor-p-Phenylendiamin, in verdünnter salzsaurer Lösung, mit Chlorkalklösung (MÖHLAU, *B.* 19, 2011). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 134—135°.

Oxim $C_6H_3Cl_2NO_2 = O:C_6H_2Cl_2:N.OH$. *B.* Entsteht, neben 2,5-Dichlorchinondioxim, aus 2,5-Dichlorchinon und $NH_3O.HCl$ (KEHRMANN, *B.* 21, 3319). Man trennt beide Körper durch fraktionirte Krystallisation aus Alkohol. — Hellgelbe, gewürzhaft riechende Nadeln. Zersetzt sich bei 138°, ohne zu schmelzen. Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in heifsem Wasser, CS_2 und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu 2,5-Dichlor-p-Nitrophenol oxydirt.

Dichlorchinondioxim $C_6H_4Cl_2N_2O_2 = C_6H_2Cl_2(N.OH)_2$. Graugelbe Krystallkörner (aus Benzol). Unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Benzol. Wird von rauchender Salpetersäure zu 2,5-Dichlor-p-Dinitrosobenzol oxydirt.

c. 2,6-Dichlorchinon. *B.* Beim Eintragen von 2,4,6-Trichlorphenol in kalte, rauchende Salpetersäure (FAUST, *A.* 149, 153). Entsteht, in kleiner Menge, durch mehrstündiges Digeriren von 2,6-Dichlor-4-Nitrophenol mit Salpeterschwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 521). Bei der Oxydation von 2,6-Dichlor-p-Phenylendiamin mit Chromsäuregemisch (LEVY, *B.* 16, 1446). — *D.* Eine fast theoretische Ausbeute an Dichlorchinon wird erzielt, wenn man salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung von 2,4,6-Trichlorphenol einleitet (WESELESKY, *B.* 3, 646). Das Rohprodukt wird aus Benzol oder Ligroïn umkrystallisirt (LEVY, *B.* 16, 1445). Darstellung aus Trichlorphenol: KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 40, 481; LING, *Soc.* 61, 559. Man versetzt eine Lösung von 2,6-Dichor-p-Aminophenol in verdünnter H_2SO_4 mit der theoretischen Menge $K_2Cr_2O_7$ (KOLLREPP, *A.* 234, 14). — Strohgelbe, zolllange, trimetrische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Sublimirt leicht. Etwas löslich in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol, leicht löslich in heifsem Alkohol. Löslich in $CHCl_3$. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von schwefliger Säure in 2,6-Dichlorhydrochinon übergeführt. Mit Brom (und Essigsäure) entsteht bei 15° 2,6-Dichlordibromchinon und wenig 2,5-Dichlordibromchinon; beim Kochen mit Eisessig und Brom entsteht aber nur 2,5-Dichlordibromchinon. Verbindet sich mit HCl zu Tri- und Tetrachlorhydrochinon. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Chlordioxychinondiimid $C_6H_5ClN_2O_2$ (s. u.). Mit Kali entsteht Chlor-

2,5-Dioxychinon. Verbindet sich mit 1 Mol. m-Nitranilin, aber nicht mit o- oder 2,5-Nitranilin. Liefert mit Anilin erst Dichloranilidochinon und dann Chlordianilinochinon.

Verbindung mit m-Nitranilin $C_6H_2Cl_2O_2 + C_6H_4(NO_2).NH_2$. Dunkle intensiv metallgrün glänzende, prismatische Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 112° (NIEMEYER, *A.* 228, 325).

Chlordioxychinondiimid $C_6H_5ClN_2O_2 = C_6(NH.OH.H.NH.HO.Cl) = C_6(NH_2.O.H.NH_2.O.Cl)$. *B.* Beim allmählichen Eintröpfen von möglichst konzentrirtem, alkoholischem Ammoniak in eine bei 50—60° gesättigte alkoholische Lösung von 2,6-Dichlorchinon (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 40, 482). Die sich allmählich ausscheidenden Krystalle krystallisirt man aus Eisessig um. — Bronzefarbene, glänzende, dünne Blätter (aus Eisessig). Sublimirt, unter theilweisem Verkohlen, bei 258—260°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Soda, wenig löslich in kaltem Eisessig, leicht in Natronlauge. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge oder mit verd. HCl, in NH_3 und Chlordioxychinon (Schmelzp.: 240°). Wird von $SnCl_2$ zu 2-Chlor-3,6-Diaminohydrochinon reducirt.

2,6-Dichlorchinonchlorimid $C_6H_2Cl_3NO = C_6H_2Cl_3\left\langle\begin{matrix}NCl\\ \vdots \\ O\end{matrix}\right.$ (N = 4). *B.* Beim Behandeln von Dichlor-p-Aminophenol mit HCl und Chlorkalklösung (KOLLREPP, *A.* 234, 18). — *D.* Wie bei Chlorchinonchlorimid. — Gelbe, glänzende, breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 67—68°. Verkohlt bei 170°. Löslichkeit wie bei Chlorchinonchlorimid. Wird von $NaHSO_3$ in 2-Chlor-4-Amidophenol-6-Sulfonsäure umgewandelt.

2,6-Dichlorchinonoxim $C_6H_3Cl_2NO_2 = O.C_6H_2Cl_2:N.OH$ (N:O = 1:4). *B.* Aus 2,6-Dichlorchinon und $NH_3O.HCl$ (KEHRMANN, *B.* 21, 3318). — Glänzende, dünne, hellgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 140°. Wird von kalter Salpetersäure zu m-Dichlor-p-Nitrophenol oxydirt.

Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Chinon (WOSKRESENSKY). Beim Kochen von Chinasäure mit Braunstein und Salzsäure (STAEDELER, *A.* 69, 318). Beim Behandeln von Phenol mit HCl und $KClO_3$ (GRAEBE, *A.* 146, 9). Bei der Einwirkung von Chromylchlorid CrO_2Cl_2 auf Benzol (CARSTANJEN, *B.* 2, 633). Beim Versetzen von, in sehr koncentrirter Salzsäure vertheiltem, p-Aminophenol mit Chlorkalklösung (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 436). — *D.* Man trägt 2 Thle. Phenolsulfonsäure (erhalten durch Lösen von 1 Thl. Phenol in 1 Thl. H_2SO_4 bei 100°) in eine heiſse Lösung von 4 Thln. $KClO_3$ ein und fügt überschüssige, rohe Salzsäure hinzu (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 174). Man lässt 24 Stunden lang stehen und beendet dann die Reaktion durch Einleiten von Wasserdampf. Das ausgeschiedene Gemenge (1 Thl.) von Tri- und Tetrachlorchinon wird abfiltrirt, mit heiſsem Wasser und dann mit kaltem Alkohol gewaschen, hierauf in 10 Thln. Wasser suspendirt und 10 Min. lang ein starker Strom von SO_2 eingeleitet. Das meiste Trichlorhydrochinon bleibt dann in der Lösung. Lässt man in das heiſse Filtrat rauchende Salpetersäure tropfen, so scheidet sich Trichlorchinon aus (GRAEBE, *A.* 146, 9; 263, 28). STENHOUSE (*A. Spl.* 6, 218) räth, das Trichlorhydrochinon in schwefelsäurehaltigem, heiſsem Wasser zu lösen und eine Lösung von $K_2Cr_2O_7$ zuzusetzen. Man krystallisirt das Trichlorchinon aus Alkohol um. — Man versetzt eine ziemlich verdünnte, salzsaure Lösung von Trichlor-p-Aminophenol tropfenweise mit Natriumhypobromit, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, und krystallisirt diesen aus Alkohol um (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 422; vgl. SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 434). — Groſse, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 165—166°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heiſsem und in Aether. Bei längerem Digeriren mit starker Salpetersäure entsteht Chlorpikrin. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 180—200°, Perchlorbenzol. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, allmählich Tetrachlorhydrochinon. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 160—180° wird Tetrachlorhydrochinondiacetat $C_6Cl_4(OC_2H_3O)_2$ gebildet. Wandelt sich, beim Uebergieſsen mit verd. Kalilauge, in Chloranilsäure $C_6H_2Cl_2O_4$ um. Kaliumphenol erzeugt Chlordiphenoxychinon. Chlor wirkt nur träge ein, dagegen bewirkt Chlorjod leicht Bildung von Chloranil. Alkoholisches Ammoniak wirkt lebhaft ein und liefert wenig Chloranilamid $C_6Cl_2O_2(NH_2)_2$ (?) u. a. Körper. Verbindet sich, in alkoholischer Lösung, mit Anilin, Naphtylamin, Benzidin u. s. w. zu Verbindungen, die in dunkelbraunen, metallisch-glänzenden Blättchen krystallisiren und sich in koncentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen. Mit Anilin entsteht erst Anilinotrichlorchinon und dann ein Dianilinodichlorchinon; wendet man alkoholische Lösungen von Anilin und Trichlorchinon an, so wird Chlordianilinochinon gebildet.

Verbindung mit m-Nitranilin $C_6HCl_3O_2 + 2C_6H_4(NO_2).NH_2$. Schwarzgrüne, metallglänzende Prismen, die im durchscheinenden Lichte roth erscheinen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 108° (NIEMEYER, *A.* 228, 325).

Trichlorchinonchlorimid $C_6HCl_4NO = C_6HCl_3\langle{}^{NCl}_{O}$. *B.* Beim Versetzen einer schwach mit HCl angesäuerten, wässerigen Lösung von salzsaurem Trichlor-p-Aminophenol mit Chlorkalklösung, bis die anfänglich grünviolette Färbung verschwindet (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 438; 24, 429). — Lange, schwach gelbliche, stark glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 118° zur hellbraunen Flüssigkeit. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. Setzt sich, in Alkohol gelöst, mit Anilin leicht um in NH_4Cl und Dichlordianilinochinon. Mit überschüssigem Anilin entsteht Chlordianilinochinonphenylimid. Ebenso entsteht mit o-Aminophenetol Dichlordiäthoxylanilinochinon $C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2$. Beim Vermischen mit einer alkoholischen Lösung von Dimethylanilin wird Trichlorchinondimethylanilenimid (s. u.) gebildet.

Leitet man trockenes Salzsäuregas in eine Benzollösung von Trichlorchinonchlorimid, so scheiden sich gelbe Flocken der Verbindung $C_6H_2Cl_3N.O.HCl = C_6HCl_3\langle{}^{NH}_{O}.HCl(?)$ aus (ANDRESEN, *J. pr.* (2] 28, 434). $C_6HCl_4NO + 2HCl = C_6H_2Cl_3NO.HCl + Cl_2$. Dieselbe ist unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. In Alkohol löst sie sich unter Zersetzung. Von Wasserdampf wird sie in Salmiak und Trichlorchinon gespalten. $C_6H_2Cl_3NO.HCl + H_2O = NH_4Cl + C_6HCl_3O_2$. Uebergiefst man $C_6H_2Cl_3NO.HCl$ mit wässeriger Salzsäure, so entstehen Salmiak, Trichlorchinon, Tetrachlorchinon und freies Chlor. Ebenso erhält man, mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure, Trichlorchinon, etwas Bromtrichlorchinon, NH_4Cl und freies Brom.

Trichlorchinondimethylanilenimid $C_{14}H_{11}Cl_3N_2O = C_6HCl_3\langle{}^{N.C_6H_4.N(CH_3)_2}_{O}$. *B.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Trichlorchinonchlorimid und (2 Mol.) Dimethylanilin (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 435). $C_6HCl_3(NCl)O + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{14}H_{11}Cl_3N_2O + C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl$. Die ausgeschiedenen Krystalle werden erst mit absolutem und dann mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, goldgrün schimmernde Nadeln, die zu einer voluminösen, filzigen Masse eintrocknen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösungen sind tief grünblau gefärbt. Löst sich in ganz verdünnter Salpetersäure mit tief violetter Farbe, die bald verschwindet. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Trichlordimethylanilenaminophenol $OH.C_6HCl_3.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$ reducirt. Dieser Körper entsteht auch, neben Trichlordimethylanilenaminophenolsulfonsäure, bei der Reduktion von Trichlorchinondimethylanilenimid mit SO_2.

Tetrachlorchinon, Chloranil $C_6Cl_4O_2$. Bildet sich sehr häufig aus aromatischen Substanzen. Beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Chlorisatin (ERDMANN, *A.* 48, 309). Bei der Einwirkung eines Gemenges von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Anilin (FRITZSCHE), Phenol (HOFMANN, *A.* 52, 57), Chinasäure (STAEDELER, *A.* 69, 326), Salicylsäure, Nitrosalicylsäure (HOFMANN), Dinitrosalicylsäure (STENHOUSE, *A.* 78, 4), Tyrosin (STAEDELER, *A.* 116, 99), m-Aminobenzoësäure (ERLENMEYER, *J.* 1861, 401). Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Perchlorphenol $C_6Cl_5(OH)$ (MERZ, WEITH, *B.* 5, 460), auf 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol, aber nicht auf 1,2,3,4- oder 1,3,4,5-Tetrachlorbenzol (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 236). — *D.* In ein Gemisch aus 60 g p-Phenylendiamin, 920—950 ccm roher Salzsäure und 175 ccm Wasser trägt man langsam 250 g $KClO_3$ ein, so dass das Gemisch nicht über 35° warm wird, lässt über Nacht stehen und erwärmt dann langsam auf 100°, bis alles $KClO_3$ zerstört ist. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gut gewaschen und abgepresst oder getrocknet, bis er 250 g wiegt. Dann erwärmt man ihn mit 350—400 ccm roher Salzsäure und giebt $K_2Cr_2O_7$ hinzu. Das gefällte Chloranil wird aus Toluol umkrystallisirt (GRAEBE, *A.* 263, 23). Siehe Trichlorchinon: ANDERSEN, *J. pr.* [2] 28, 425; KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 176. — Man löst 1 Thl. Phenol und 3 Thle. $KClO_3$ in 70 Thln. siedenden Wassers und giebt 14 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,16) auf einmal hinzu. Nach 24 Stunden sammelt man die abgeschiedene, rohe Masse, vertheilt sie in dem gleichen Gewicht Wasser, giebt das halbe Gewicht Jod hinzu und leitet, unter Erwärmen, Chlor ein, bis dieses nur noch langsam verschluckt wird. Dann wird das Chlorjod abdestillirt, das rückständige Chloranil erst mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und endlich aus reinem Benzol umkrystallisirt (STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 209). Man erwärmt Hexachlorcyclohexadiënon (S. 112) mit rauchender HNO_3 auf 70—80°; man erwärmt, auf dem Wasserbade, 2 Thle. Hexachlorcyclohexadiënon mit 5 Thln. Vitriolöl (von 66° B.), versetzt mit 1½ Thln. Wasser (BARRAL, *Bl.* [3] 11, 708). Aus Anilin, mit $Na_2Cr_2O_7$ und HCl, analog dem Trichlortoluchinon (ELBS, BRUNNSCHWEILER, *J. pr.* [2] 52, 560). — Bei der Darstellung im Grofsen behandelt man 2,4,6-Tri-

chlorphenol mit Chromsäuregemisch. — Goldgelbe Blättchen; monokline Prismen (aus Benzol) (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 154). Sublimirt unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Schmilzt, im zugeschmolzenen Röhrchen, bei 290° (GRAEBE, *A.* 263, 19). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, schwer in heifsem Alkohol, etwas leichter in Aether. Oxydationsmittel (Königswasser, koncentrirte Salpetersäure) sind ohne Wirkung auf Chloranil; ebenso koncentrirte Schwefelsäure. Mit PCl_5 entsteht bei 180° Perchlorbenzol. ($C_6Cl_4O_2 + 2PCl_5 = C_6Cl_6 + 2POCl_3 + Cl_2$). Daneben entsteht ein Chlorid, das, mit Wasser, den Ester $C_6Cl_5O.PO(OH)_2$ erzeugt. Verbindet sich mit Chlor bei 180° zu Hexachlor-p-Diketohexen $C_6Cl_6O_2$ (s. Bd. I, S. 1023). Acetylchlorid erzeugt bei 160—180° Tetrachlorhydrochinondiacetat (GRAEBE, *A.* 146, 12). $C_6Cl_4O_2 + 2C_2H_3O.Cl = C_6Cl_4(C_2H_3O_2)_2 + Cl_2$. Beim Erhitzen mit Natriumnitritlösung wird Nitranilsäure gebildet. Reduktionsmittel (SO_2, HJ) bewirken Umwandlung in Tetrachlorhydrochinon. Dasselbe erfolgt beim Kochen mit HCl und noch leichter beim Kochen mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure. $C_6Cl_4O_2 + 2HBr = C_6H_2Cl_4O_2 + 2Br$ (LEVY, SCHULTZ, *B.* 13, 1430; SARAUW, *A.* 209, 125). Beim Eintragen von Chloranil in eine verdünnte Lösung von Kaliumdisulfit entsteht das Kaliumsalz der Dichlorhydrochinonsulfonsäure $C_6Cl_2(OH)_2(SO_3H)_2$, während mit koncentrirter Kaliumdisulfitlösung Thiochronsäuresalz $C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_2$ gebildet wird. Verdünnte Kalilauge färbt das Chloranil anfangs grünlichschwarz und löst es dann mit Purpurfarbe, unter Bildung von Chloranilsäuresalz $C_6Cl_2O_2(OK)_2$. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen zwei isomere Chloranilsäureäther. Beim Behandeln mit (5—6 Mol.) Natriummethylat entstehen Tetrachlorhydrochinon und Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetal. Durch wässeriges Ammoniak wird Chloranilaminsäure $C_6Cl_2(NH_2)(OH)O_2$, durch alkoholisches Ammoniak Chloranilamid $C_6Cl_2O_2(NH_2)_2$ erhalten. Anilin erzeugt Chloranilanilid $C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_5)_2$. Mit Dimethylanilin entsteht ein violettblauer Farbstoff (siehe Farbstoffe). Verbindet sich mit m-Nitranilin, aber nicht mit o- oder p-Nitranilin. Mit Natriumacetessigester entsehen das Dichlorchinonderivat $C_{14}H_8Cl_2O_8(C_2H_5)_2$ und das Trichlorchinonderivat $C_{10}H_4Cl_3O_5.C_2H_5$. Mit Phenolnatrium entsteht Diphenoxyldichlorchinon $(C_6H_5O)_2.C_6Cl_2.O_2$. Hydrazin liefert ein Additionsprodukt des Tetrachlorhydrochinons. Verhalten gegen Toluidin u. a. Basen: KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 189.

Verbindung mit m-Nitranilin $C_6Cl_4O_2 + 2C_6H_4(NO_2).NH_2$. Fast schwarze Krystalle (NIEMEYER, *A.* 228, 326).

Bromchinon $C_6H_3BrO_2$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Bromhydrochinon mit Eisenchloridlösung (SARAUW, *A.* 209, 106). Das gebildete Bromchinon wird durch CS_2 der Lösung entzogen und hierauf aus Ligroïn umkrystallisirt. — Treppenförmig über einander gelagerte Tafeln. Schmelzp.: 55—56°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, in feinen Nädelchen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn und in heifsem Wasser. Färbt die Haut rothbraun. Wandelt sich, beim Aufbewahren, in eine braunschwarze, klebrige Masse um. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe, die rasch in schwarzbraun übergeht.

Bromchinonoxim $C_6H_4BrNO_2 = O.C_6H_3Br:N.OH$. *B.* Aus Bromchinon und NH_3O. HCl (KEHRMANN, *B.* 21, 317). — Ein Gemenge isomerer Verbindungen (?).

Dibromchinon $C_6H_2Br_2O_2$. a. 2,5-Dibromchinon. *D.* Durch Versetzen einer wässerigen Lösung von Dibromhydrochinon mit Bromwasser (BENEDIKT, *M.* 1, 346; SARAUW, *A.* 209, 113). — Gelbe Körner oder goldglänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 188°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Giebt, beim Behandeln mit verdünnter Kalilauge und etwas Alkohol, Dibromhydrochinon. Beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge entstehen Dibromhydrochinon und Bromanilsäure.

b. 2,6-Dibromchinon. *B.* Beim Behandeln von 2,6-Dibrom-4-Sulfanilsäure oder 2,6-Dibrom-4-Amidophenol mit Chromsäuregemisch (HEINICHEN, *A.* 253, 286). Durch Stehenlassen einer bei 0° bereiteten Lösung von 1 Thl. Tribromphenol in 5 Thln. rauchender Salpetersäure (LEVY und SCHULTZ, *A.* 210, 158) — Grofse, goldgelbe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Sublimirt nicht unzersetzt schon bei 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

2,6-Dibromchinonoxim, Dibromnitrosophenol $C_6H_3Br_2NO_2 = O.C_6H_2Br_2:N.OH$. *B.* Entsteht, neben isomeren Verbindungen (BRIDGE, *A.* 277, 102), beim Eintragen von 2,6 Thln. Brom (in verd. Alkohol) in eine stark gekühlte, alkoholische Lösung von 1 Thl. p-Isonitrosophenol (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 674). Aus 2,6-Dibromchinon und NH_3O. HCl (KEHRMANN, *B.* 21, 3318). — Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$.

Benzoat $C_{13}H_7Br_2NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_2Br_2NO$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 191° (BRIDGE, *A.* 277, 102).

2,6-Dibromchinonchlorimid $C_6H_2ClBr_2NO = C_6H_2Br_2\langle{}^{NCl}_{O}$. *B.* Beim Eintröpfeln von Chlorkalklösung in eine 10procentige, wässerige, etwas angesäuerte Lösung des Zinnchlorürdoppelsalzes von 2,6-Dibrom-p-Aminophenol (MÖHLAU, *B.* 16, 2845). Der Niederschlag wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Dunkelgelbe, lange Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 78° (FRIEDLÄNDER, STANGE, *B.* 26. 2262). Liefert, mit Phenol und Natronlauge, das Natriumsalz des Dibromchinonphenolimids.

Dibromchinonphenolimid $C_{12}H_7Br_2NO_2 = C_6H_2Br_2\langle{}^{N.C_6H_4.OH}_{O}$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim allmählichen Eintragen von 8—12 ccm alkalischer Phenollösung (mit 0,2 g Phenol in 1 ccm) in, mit etwas verdünntem Alkohol angeriebenes, Dibromchinonchlorimid (MÖHLAU, *B.* 16, 2845). Beim Versetzen einer Lösung von 26 g 2,6-Dibrom-p-Aminophenol und 10 g Phenol in 40 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,29) und 30 ccm Wasser mit kalter Kaliumdichromatlösung (MÖHLAU). $NH_2.C_6H_2Br_2.OH + C_6H_5.OH + O_2 = C_{12}H_7BrNO_2 + 2H_2O$. Die auf 60° erwärmte Lösung des Natriumsalzes wird mit Essigsäure gefällt. — Dunkelrothe, metallglänzende Prismen. Unlöslich in Wasser; löslich mit fuchsinrother Farbe in Alkohol, Aether und Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser, in Chinon und Dibrom-p-Aminophenol. Wird durch SO_2 zu Leukodibromchinonphenolimid $OH.C_6H_4.NH.C_6H_2Br_2.OH$ reducirt. — $Na.C_{12}H_6Br_2NO_2$. *D.* Siehe oben. Man löst das Salz in möglichst wenig Wasser von 80° und giebt zur filtrirten Lösung $^1/_3$ Vol. Natronlauge (spec. Gew. = 1,29) und soviel Glykoselösung, dass die Färbung verschwindet. Die filtrirte Lösung lässt man an der Luft stehen. — Goldgrüne, lange Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol mit blauer Farbe. Die Lösung in verdünnter Natronlauge wird in der Wärme blassrosenroth und beim Erkalten wieder blau.

c. Dibromchinon. Beim Kochen von p-Diazodibromphenol $C_6H_2Br_2\langle{}^{N}_{O}\rangle N$ mit Chlorcalciumlösung (Siedep.: 120—125°) entsteht ein Dibromhydrochinon, das, beim Kochen mit Salzsäure und Eisenchlorid, ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Dibromchinon liefert (BÖHMER, *J. pr.* [2] 24, 464). — Lange, gelbe, fadenförmige Krystalle. Sublimirt in Nadeln, die bei 76° schmelzen. Riecht stechend. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Alkalien.

d. Dibromchinon (?). *B.* Entsteht, neben Tribromchinon, beim Erhitzen von 1 Thl. Quercit mit 20 Thln. Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 160—165° (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 67). — Schmelzp.: 88°.

Tribromchinon $C_6HBr_3O_2$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung von Tribromhydrochinon in verdünntem Alkohol mit Eisenchlorid (SARAUW, *A.* 209, 120). — Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Sublimirt in feinen, farnkrautähnlichen Gebilden. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Eisessig. Färbt sich, beim Uebergiefsen mit Alkalien, grün und löst sich dann mit brauner Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge, in Tribromhydrochinon und Bromanilsäure.

Nach PRUNIER soll bei der Einwirkung von HBr auf Quercit ein bei 108° schmelzendes Tribromchinon entstehen (?) (s. Dibromchinon).

Tribromchinon $C_6HBr_3O_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von Bromanil mit schwefliger Säure (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 20). — Aehnelt dem Trichlorchinon.

Wahrscheinlich dasselbe Tribromchinon wurde, neben Bromanil, in nicht völlig reinem Zustande erhalten, als eine durch Alkali, unter Luftabschluss, zersetzte Lösung von Succinylbernsteinsäurediäthylester, mit Schwefelsäure angesäuert und dann mit Brom versetzt wurde (HERRMANN, *B.* 10, 110).

Tetrabromchinon, Bromanil $C_6Br_4O_2$. *B.* Beim Kochen von Pikrinsäure mit Brom und Wasser (STENHOUSE, *A.* 91, 307). Aus Phenol mit Brom und Jod (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 18). Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Chinon oder Hydrochinon (SARAUW, *A.* 209, 126). Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Brom und Wasser, auf 130—160°, neben Brombenzoësäure (HÜBNER, *A.* 143, 255). Beim Erhitzen von Albuminaten mit Brom und Wasser auf 100° (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 159, 320). Beim Kochen von Salicylsäure (auch p-Oxybenzoësäure oder Anissäure) mit etwas Eisessig und überschüssigem Brom (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 278, 348). — *D.* Man giefst allmählich die Lösung von 10 g p-Phenylendiamin in 40 ccm Eisessig in 40 ccm Brom, lässt über Nacht stehen, verjagt dann, durch Erwärmen, das Brom, erwärmt den Rückstand mit Wasser und filtrirt ihn ab. Der mit Wasser gewaschene und getrocknete Rückstand wird

einige Stunden mit 40 ccm roher Salpetersäure (36—40° B.) erwärmt, hierauf verdunstet und nochmals mit 40 ccm rauchender Salpetersäure 2—3 Stunden lang erwärmt und dann abgedampft. Man krystallisirt den Rückstand aus Toluol um (GRAEBE, WELTNER, *A.* 263, 33). Man erwärmt 1,3,5-Tribrombenzol mit koncentrirter Salpetersäure (LOSANITSCH, *B.* 15, 374). Beim Eintröpfeln von (4 Mol.) Brom in eine Lösung von 1 Thl. Hydrochinon in 10 Thln. Eisessig (LING, *Soc.* 61, 568). Darstellung aus Phenol: STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 19. — Schwefelgelbe, goldglänzende, monokline (ARZRUNI, *J.* 1890, 1371) Blätter (aus Eisessig), dicke Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei 300° (GRAEBE) und sublimirt in schwefelgelben Krystallen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether, beträchtlich in siedendem Alkohol. Wird von Jodwasserstoffsäure quantitativ in Tetrabromhydrochinon übergeführt; schweflige Säure bewirkt die gleiche Reaktion, erzeugt aber daneben etwas Tribromhydrochinon. Das Verhalten gegen Kali und Ammoniak ist wie beim Chloranil.

Chlorbromchinon $C_6H_2ClBrO_2$. a. 2,5-Chlorbromchinon. *B.* Bei der Oxydation von 2,5-Chlorbromhydrochinon mit verdünnter Salpetersäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 260). Entsteht, neben 2,6-Chlorbromchinon, beim Kochen von Chinondichloriddibromid mit Alkohol (NEF. *Am.* 13, 424). Beim Behandeln von 2-Chlor-5-Bromanilin mit MnO_2 und verd. H_2SO_4 (NEF; CLARK, *Am.* 14, 562). — Gelbe Spiefse. Monokline Krystalle (FOCK, *J.* 1882, 777). Schmelzp.: 172° (H. SCHULTZ, *B.* 15, 656). Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

b. 2,6-Chlorbromchinon. *B.* Entsteht in kleiner Menge aus 2-Chlor-4,6-Dibromphenol und konz. HNO_3 (GARZINO, *B.* 25 [2] 120; LING, *Soc.* 61, 562). Entsteht, neben 2,5-Chlorbromchinon, beim Kochen von Chinondichloriddibromid $C_6H_4Cl_2Br_2O_2$ mit Alkohol (NEF, *Am.* 13, 424). Beim Kochen von 2-Chlor-6-Brom-4-Aminophenol mit MnO_2 und verd. H_2SO_4 (NEF; CLARK, *Am.* 14, 565). — Nadeln. Schmelzp.: 113°. Sehr leicht löslich in Aether.

Chlortribromchinon $C_6ClBr_3O_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2,4-Dichlor-6-Nitrophenol oder 2,4,6-Chlorbromnitrophenol mit (8 Atomen) Brom und Wasser (LING, *Soc.* 51, 783). Durch Bromiren von Chlorchinon; durch Eintröpfeln von Brom in eine 60° warme, eisessigsaure Lösung von Chlorhydrochinon (LING, BAKER, *Soc.* 61, 590). — Glänzende, gelbe Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 292°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Liefert, mit verd. KOH, Chlorbromanilsäure und Bromanilsäure.

Dichlorbromchinon $C_6HCl_2BrO_2$. a. 2,5-Dichlor-3-Bromchinon. *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Brom in eine eisessigsaure Lösung von 2,5-Dichlorchinon (LING, *Soc.* 61, 564). — Dünne, gelbe, glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—161°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Chloranilsäure.

b. 2,6-Dichlor-3-Bromchinon. *B.* Beim Bromiren von 2,6-Dichlorchinon (LING, *Soc.* 61, 566). — Dünne, gelbe, glänzende Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 168°. Beim Erhitzen mit verd. Kalilauge entsteht Chlorbromanilsäure.

Dichlordibromchinon $C_6Cl_2BrO_2$. a. (m-)2,6-Dichlorderivat. *B.* Aus 2,6-Dichlordibromhydrochinon mit Chromsäuregemisch (LING, *Soc.* 61, 578). Entsteht, neben wenig 2,5-Dichlordibromchinon beim Stehen, in der Kälte, einer eisessigsauren Lösung von 2,5-Dichlorchinon mit Brom (L.). — Sechsseitige Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 291°. Beim Kochen mit verd. Natronlauge entsteht Chlorbromanilsäure $C_6H_2ClBrO_4$.

b. (p-)2,5-Dichlorderivat. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von Chinondichlordiimid (s. S. 330) in Eisessig mit der theoretischen Menge Brom und Wasser (KRAUSE, *B.* 12, 53). $C_6H_4Cl_2N_2 + Br_4 + 2H_2O = C_6Cl_2Br_2O_2 + 2NH_4Br$. Beim Erwärmen von 2,6-Dichlor-4-Nitrophenol mit (4 Atomen) Brom und Wasser (LING, *Soc.* 51, 786; 61, 577). Beim Kochen einer Lösung von 2,6-Dichlorchinon in Eisessig mit Brom (LEVY, *B.* 16, 1447; HANTZSCH, SCHNITER, *B.* 20, 2280). Beim Versetzen einer auf 70—80° erwärmten eisessigsauren Lösung (1 : 10) von 1 Mol. 2,5-Dichlorchinon mit 2 Mol. Brom (LEVY, *B.* 18, 2367). Man kocht einige Zeit, kühlt dann ab, wäscht die abgeschiedenen Krystalle mit Eisessig und Alkohol und krystallisirt sie aus Benzol um. — Goldbraune, monokline (LIWEH, *J.* 1886, 1670; POPE, *Soc.* 61, 573) Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 292° (LING, *Soc.* 61, 573). Schwer löslich in Aether und in siedendem Alkohol, leichter in kochendem Eisessig und besonders in Benzol. Wird von Zinnchlorür in Dichlordibromhydrochinon übergeführt. Mit verd. Natronlauge entstehen Chloranilsäure und Bromanilsäure.

Dasselbe (?) Dichlordibromchinon entsteht beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Hydrochinon in koncentrirter Salzsäure (BENEDIKT, *M.* 1, 347).

Trichlorbromchinon $C_6Cl_3BrO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Trichlorchinon mit Brom auf 120—130° (STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 219). Bei der Oxydation von Trichlorbromhydrochinon mit koncentrirter Salpetersäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 162). — Gelbe, monokline

Säulen (aus Benzol). Sublimirt bei etwa 160° und schmilzt bei 290° (LING, BAKER, *Soc.* 61, 592). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Liefert, mit verdünnter Kalilauge, Chlorbromanilsäure und Chloranilsäure.

Dijodchinon $C_6H_2J_2O_2$. a. 2,5-Derivat. *B.* Beim Erwärmen von (1 Thl.) Hydrochinondiacetat mit (4 Thln.) KJO_3 und etwas verd. Schwefelsäure (METZELER, *B.* 21, 2555). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157—159°. Liefert mit SO_2 und Wasser Dijodhydrochinon.

b. 2,6-Derivat. *B.* Beim Versetzen einer schwefelsauren Lösung von 2,6-Dijod-p-Aminophenol mit $K_2Cr_2O_7$ (R. SEIFERT, *J. pr.* [2] 28, 438). Beim Behandeln von 2,6-Dijod-p-Phenolsulfonsäure oder von 2,4,6-Trijodphenol (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* 26, 2377) mit CrO_3 (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 37, 336). — Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelp.: 177—179°.

Dijodchinonchlorimid $C_6H_2ClJ_2NO = C_6H_2J_2\langle{}^{O}_{NCl}$. *B.* Beim Eintröpfeln von Chlorkalklösung in eine verdünnte, salzsaure Lösung von 2,6-Dijod-p-Aminophenol (R. SEIFERT). — Gelbrothe Flocken. Schmelzp.: 123°.

Nitrochinon $C_6H_3NO_4 = C_6H_3(NO_2).O_2$. *B.* Beim Eintragen, bei 20—25°, von 2,5 g $K_2Cr_2O_7$, gelöst in Wasser, in die, mit H_2SO_4 bis zur Entfärbung versetzte, Lösung von 5 g 2-Nitro-4-Aminophenol in 2,5 l Wasser (FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1387). — Goldgelbe Kryställchen (aus warmem Alkohol). Zersetzt sich gegen 206°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in Aether, Ligroïn und Benzol, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton. Löslich in Alkalien mit braunvioletter Farbe. Färbt die Haut schwarz.

2,6-Dichlor-3-Nitrochinon $C_6HCl_2NO_4 = C_6HCl_2(NO_2)O_2$. *B.* Beim Eintragen von 8 g Propionsäure-2,4,6-Trichlorphenylester in ein abgekühltes Gemisch aus 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 100 g Vitriolöl (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* 18, 1171). Man giefst die Lösung in $1^1/_2$ l Wasser, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn aus $CHCl_3$ um. — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 219—220°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und CS_2, ziemlich leicht in $CHCl_3$. Giebt an kalte Natronlauge Chlor ab. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz von Anilin, blutroth und scheidet allmählich bronzeglänzende Flocken eines bei 206—208° schmelzenden Anilids ab.

2,6-Dibrom-3-Nitrochinon $C_6HBr_2NO_4 = C_6HBr_2(NO_2)O_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 10 g Propionsäure-2,4,6-Tribromphenylester in ein abgekühltes Gemisch aus 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 100 g H_2SO_4 (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* 18, 1174). — Gelbe, rechtwinkelige Plättchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 244—246°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

2,6-Chlorbrom-3-Nitrochinon $C_6HClBrNO_4 = C_6HClBr(NO_2).O_2$. *B.* Beim Behandeln von 2-Chlor-4,6-Dibromphenolpropionat mit Salpeterschwefelsäure (GARZINO, *B.* 25 [2] 121). — Gelbes Krystallpulver (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 227—228°.

Dichloranilinochinon $C_{12}H_7Cl_2NO_2 = C_6HCl_2O_2.NH(C_6H_5)$. a. α-3,6-Dichlor-2-Anilinochinon. *B.* Man löst 1 Thl. 2,5-Dichlorchinon in 40 Thln. heifser Essigsäure, lässt etwas erkalten und fügt 0,4—0,5 Thle. koncentrirter Salzsäure und ebenso viel Anilin hinzu. Beim Stehen scheidet sich etwas Dichlordianilinochinon ab, das man abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (NIEMEYER, *A.* 228, 332). $2C_6H_2Cl_2O_2 + C_6H_5.NH_2 = C_{12}H_7Cl_2NO_2 + C_6H_2Cl_2(OH)_2$. — Blaue, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit tief indigoblauer Farbe. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht leicht α-Dichlordianilinochinon.

b. 3,5-Dichlor-2-Anilinochinon. *B.* Aus 2,6-Dichlorchinon und Anilin (NIEMEYER, *A.* 228, 335). — *D.* Wie bei 3,6-Dichlor-2-Anilinochinon. Man verwendet auf 1 Thl. 2,6-Dichlorchinon 15—20 Thle. Alkohol, 0,25 Thle. Anilin und 0,3—0,4 Thle. Salzsäure. — Kleine, blauviolette, metallglänzende Nadeln oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; fast unlöslich in Wasser und Ligroïn. Löslich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge mit tiefblauer Farbe. Liefert mit Anilin Chlordianilinochinon.

3,5,6-Trichloranilinochinon $C_{12}H_6Cl_3NO_2 = C_6Cl_3O_2.NH(C_6H_5)$. *B.* Aus Trichlorchinon und wenig Anilin in essigsaurer Lösung, in Gegenwart von wenig HCl (NIEMEYER, *A.* 228, 337). — Blaue, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, beim Erwärmen mit Anilin, Dichlordianilinochinon.

Diaminochinon $(NH_2)_2.C_6H_2O_2$. **Tetramethyldiaminochinon** $C_{10}H_{14}N_2O_2 = [N(CH_3)_2]_2.C_6H_2O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chinon oder besser von Chlorchinon (KEHR-

MANN, *B.* 23, 905) mit 10procentiger Dimethylaminlösung (MYLIUS, *B.* 18, 467). $C_6H_4O_2 + 2NH(CH_3)_2 + O_2 = C_{10}H_{14}N_2O_2 + 2H_2O$. — Rothe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. Beim Schütteln mit kalter, verdünnter Salzsäure entsteht Dimethylaminooxychinon; beim Erhitzen mit verd. Kali entsteht Dioxychinon.

2,5-Dianilinochinon, Chinonanilid $C_{18}H_{14}N_2O_2 = (NH.C_6H_5)_2.C_6H_2O_2$. *B.* Entsteht, neben Hydrochinon und einem braunrothen, in Alkohol löslichen Körper (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210. 178), beim Kochen von Chinon mit Anilin und Alkohol (HOFMANN, *J.* 1863, 415; WICHELHAUS, *B.* 5, 851). $3C_6H_4O_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{18}H_{14}N_2O_2 + 2C_6H_6O_2$ (Hydrochinon). Beim Erwärmen von Chlorchinon mit einer alkoholischen Anilinlösung (NIEMEYER, A. 228, 331). Bei längerem Kochen von Azophenin mit Alkohol und H_2SO_4 (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 2618). $C_{30}H_{24}O_4 + 2H_2O = C_{18}H_{14}N_2O_2 + 2C_6H_5.NH_2$. Beim Erhitzen von 2,5-Dioxychinon mit Anilin (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 22, 1655). — Rothbraune, fast metallglänzende Schuppen. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Löst sich in sehr viel heifsem Eisessig oder Anilin und krystallisirt daraus in kleinen, bläulichvioletten Blättchen. Nicht schmelzbar; sublimirt unzersetzt (HEBEBRAND, ZINCKE, *B.* 16, 1556). Löslich in Vitriolöl mit fuchsinrother Farbe. Wird beim Kochen mit Zinnchlorür reducirt. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure, in essigsaurer Lösung und bei Gegenwart von Salpetersäure, entsteht ein in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirender Körper $C_6H(NO)O_2(NH.C_6H_4(NO_2))_2$, aus welchem Alkalien o- und p-Nitranilin abspalten (HEBEBRAND, ZINCKE).

o-Dinitro-2,5-Dianilinochinon $C_{18}H_{12}N_4O_6 = C_6H_2O_2(NH.C_6H_4.NO_2)_2$. *B.* Bei zweistündigem, gelindem Sieden einer Lösung von (3 Thln.) Chinon in Eisessig mit (2,5 Thln.) o-Nitranilin (LEICESTER, *B.* 23, 2794). — Rothe Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 305°. Beim Erhitzen mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ entsteht ein Körper, der an der Luft in Chinonhomofluorindin $C_{18}H_{10}N_4O_2$ (s. u.) übergeht.

Chinonhomofluorindin $C_{18}H_{10}N_4O_2 = C_6H_4\left\langle{NH \atop N}\right\rangle C_6O_2\left\langle{N \atop NH}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Man erhitzt o-Dinitrodianilinochinon mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ auf 100° und kocht die erhaltenen Krystalle mit Wasser aus (LEICESTER, *B.* 23, 2794). — Dunkelgrüne Krystallkörner (aus Holzgeist + Benzol).

o-Nitro-p-Toluidochinon $C_{13}H_{10}N_2O_4 = C_6H_3O_2.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Entsteht, neben Dinitrotoluidochinon, beim Erhitzen von Chinon, gelöst in Eisessig, mit m-Nitro-p-Toluidin (LEICESTER, *B.* 23, 2795). — Rothe Krystallmasse. Zersetzt sich bei 300°. Alkoholisches $(NH_4)_2S$ erzeugt Chinon α-Methylphenazin $C_{13}H_8N_2O_2$.

Chinon-α-Methylphenazin $C_{13}H_8N_2O_2 = C_6H_2O_2\left\langle{N \atop N}\right\rangle C_6H_3.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von o-Nitro-p-Toluidochinon mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ auf 100° (LEICESTER, *B.* 23, 2795). — Bronzefarbiges Krystallpulver. Löst sich in heifsem Alkohol mit violetter Farbe.

Di-o-Nitrodi-p-Toluidochinon $C_{20}H_{16}N_4O_6 = C_6H_2O_2[NH.C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$. *B.* Siehe o-Nitro-p-Toluidochinon (LEICESTER, *B.* 23, 2795). — Bronzefarbene Blättchen. Zersetzt sich bei 140°. In Alkohol viel schwerer löslich als o-Nitro-p-Toluidochinon.

2,6-Diacetaminochinon $C_{10}H_{10}N_2O_4 = (NH.C_2H_3O)_2.C_6H_2O_2$. *B.* Bei der Oxydation von Triacettriaminophenol $OH.C_6H_2(NH.C_2H_3O)_3$ durch Eisenchlorid, Salpetersäure oder Chromsäuregemisch (BAMBERGER, *B.* 16, 2402). Beim Einleiten von Luft in eine alkalische Lösung von Tetracetyldiaminohydrochinon (NIETZKI, PREUSSER, *B.* 19, 2247; 29, 797). — Goldglänzende, dem Jodblei ähnliche Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 265—270°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wenig löslich in heifsem Eisessig. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Löslich in Alkalien. Wird von $SnCl_2$ zu Diacetylaminohydrochinon reducirt; erwärmt man längere Zeit mit $SnCl_2$ und konc. HCl, so wird Diaminohydrochinon gebildet.

2,6-Diphtalyldiaminochinon $C_{22}H_{10}N_2O_6 = C_6H_2O_2(N:C_8H_4O_2)_2$. *B.* Beim Auflösen von Pikramintriphtalylsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (PIUTTI, *G.* 16, 254). $OH.C_6H_2(N.C_8H_4O_2)_3 + O = C_{22}H_{10}N_2O_6 + C_6H_4(CO)_2.NH$. — Feine, gelbe Nadeln (aus Salpetersäure). Schmelzp.: 277°. Wenig löslich in Alkohol und Essigäther, etwas leichter in Eisessig und Salpetersäure. Wird von H_2S in Diphtalyldiaminohydrochinon umgewandelt. Liefert, mit Phenylhydrazin, ein bei 173—174° schmelzendes Derivat.

Chlordianilinochinon $C_{18}H_{13}ClN_2O_2 = (NH.C_6H_5)_2.C_6HClO_2$. a. α-Verbindung (oder β-Verbindung?). *B.* Entsteht, neben Trichlorhydrochinon, beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Trichlorchinon mit Anilin (NEUHÖFFER, SCHULTZ, *B.* 10, 1793; KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 181). — Braune, metallglänzende Blättchen. Löslich mit blauer Farbe in Vitriolöl. Wird, beim Kochen mit Zinnchlorürlösung, zu Chlordianilinohydrochinon reducirt.

b. *β*-Verbindung, 3-Chlor-2,5-Dianilinochinon. *B.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Anilin auf eine Lösung von 2,6-Dichlorchinon in Alkohol oder Essigsäure (NIEMEYER, *A.* 228, 336). Bei kurzem Erhitzen von 6-Chlor-2,5-Dioxychinon mit alkoholischem Anilin (KEHRMANN, *B.* 23, 899). — Braune, glänzende Schuppen. Schmelzp.: 262°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas leichter in heifser Essigsäure. Löslich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischer Schwefelsäure, 6-Chlor-2,5-Dioxychinon.

c. *β*-Verbindung (?). *B.* Beim Aufkochen einer Lösung von 1 Thl. Chlordianilinochinonphenylimid in 10 Thln. rauchender Salzsäure und dem gleichen Volumen Alkohol (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 431). — Kleine Blättchen. Löst sich in Vitriolöl mit grasgrüner Farbe.

6-Chlor-2,5-Diacetaminochinon $C_{10}H_9ClN_2O_4 = C_6HClO_2.(NH.C_2H_3O)_2$. *B.* Man löst Tetracetyl-2,5-Diaminohydrochinon (Schmelzp.: 255°) in verd. Natronlauge, säuert die Lösung mit HCl an und giefst $FeCl_3$ hinzu (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 40, 491). — Goldglänzende Nadeln. Schmelzp.: 225—226°. Wenig löslich in siedendem Wasser und in kaltem Alkohol.

Dianilinochinonanil $C_{24}H_{19}N_3O = (NH.C_6H_5)_2.C_6H_2\langle{}^{O}_{N.C_6H_5}$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 1 Thl. Chinon mit 20 Thln. Eisessig und 2 Thln. Anilin (ZINCKE, HAGEN, *B.* 18, 787). Entsteht auch bei mehrstündigem Kochen von 2 Thln. Anilin mit 1 Thl. o-Nitrophenol und 10—20 Thln. Essigsäure (von 50%) (O. FISCHER, HEPP, *A.* 262, 247). Durch Erhitzen von Nitroso-m-Oxydiphenylamin $OH.C_6H_4.N(NO).C_6H_5$ mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 100° (KOHLER, *B.* 21, 910; FISCHER, HEPP, *B.* 21, 675; *A.* 262, 249). Beim Erwärmen von 1 Thl. Chinonphenylimid mit 15—20 Thln. Anilin auf 100° (BANDROWSKI, *M.* 9, 415). $3C_6H_4\langle{}^{N.C_6H_5}_{O} + 2C_6H_5.NH_2 = C_{24}H_{19}N_3O + 2NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$. Entsteht, neben wenig Anilinosalicylsäure und Azophenin, aus 5-Diazo-2-Oxybenzoësäure und Anilin (DIERBACH, *A.* 273, 118). Beim Erwärmen von Anilin mit H_2O_2 und verd. Essigsäure (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 25, 3574). — Braunrothe Nadeln. Schmelzp.: 202—203° (Z., H.). Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Beim Behandeln mit Alkoholen und Schwefelsäure entstehen Aether des Anilinooxychinonanilids. Liefert, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, eine in glänzenden rothen Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_3$, die bei 191—192° schmilzt, sich in Alkohol und Benzol leicht löst und sich mit Basen verbindet. Bei längerem Erhitzen von Dianilinochinonanil mit Anilin auf 180—200° entsteht Azophenin. Dianilinochinonanil ist eine schwache Base.

Azophenin $C_{30}H_{24}N_4 = (NH.C_6H_5)_2.C_6H_2(N.C_6H_5)_2$ (N:NH:N:NH = 1:2:4:5). *B.* Entsteht, neben Oxyazobenzol und Dianilinochinonanil, beim Erwärmen von p-Nitrosophenol mit Anilinacetat auf 100° (KIMICH, *B.* 8, 1028). Wird in gröfserer Menge erhalten durch 24stündiges Erhitzen von p-Nitrosophenol mit salzsaurem Anilin auf 100° (WITT, THOMAS, *Soc.* 43, 115). Bei 24stündigem Erhitzen von 2 Thln. p-Aminoazobenzol mit 4 Thln. Anilin und 1 Thl. salzsaurem Anilin auf 80—90° (WITT, THOMAS; WITT, *B.* 20, 1539). Beim Erhitzen von Nitrosodiphenylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 120—125° (WITT, *B.* 10, 1311). Beim Erhitzen von Chrysoïdin mit Anilin auf 100°; durch Erhitzen von Phenylaminoazobenzol mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 80—90°; beim Erwärmen von Nitrosodimethylanilin (oder Nitrosodiäthylanilin) mit Anilin und Eisessig auf 80° (WITT, *B.* 20, 1539). Entsteht, neben p-Aminodiphenylamin, beim Erhitzen von Nitrosomethylanilin oder Nitrosoäthylanilin mit salzsaurem Anilin und Anilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 2480). Beim Erwärmen von 100 g p-Nitrosophenylanilin $C_6H_4(NO).NH.C_6H_5$ mit 100 g salzsaurem Anilin und 400 g Anilin auf 60—70° (IKUTA, *A.* 243, 285). Bei kurzem Schmelzen von Chinonanilid $(NH.C_6H_5)_2.C_6H_2.O_2$ mit Anilin und salzsaurem Anilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 683). Aus p-Nitrosoanilin $C_6H_4(NO).NH_2$ mit Anilin und salzsaurem Anilin bei 80—100° (F., H., *B.* 21, 686). Entsteht, neben p-Diphenyldiphenylendiamin, beim Erwärmen von 1 Thl. Diphenyl-p-Azophenylen mit 15—20 Thln. Anilin auf 110° (BANDROWSKI, *M.* 9, 417). $3C_{18}H_{14}N_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{30}H_{24}N_4 + 2C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$. Beim Erhitzen von p-Nitrosodiphenyl-m-Phenylendiamin mit (1 Thl.) salzsaurem Anilin und (2—3 Thln.) Anilin (O. FISCHER, HEPP, *A.* 255, 146). Beim Erhitzen von 1 g p-Nitrosomethyl-o-Anisidin mit 1 g salzsaurem Anilin und 4 g Anilin (BEST, *A.* 255, 180). Beim Erhitzen von Diaminochinondiimid $(NH_2)_2.C_6H_2(NH)_2$ mit Anilin + salzsaurem Anilin auf 120° (F., H., *A.* 256, 258). — *D.* Man erhitzt 8—10 Stunden lang auf dem Wasserbade 100 g p-Nitrosodiphenylamin mit 500 g Anilin und 100 g salzsaurem Anilin. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach einander mit Wasser, verd. Alkohol und absolutem Alkohol gewaschen und aus Toluol umkrystallisirt (FISCHER, HEPP). — Granatrothe Blätt-

chen. Monokline Nadeln (aus Anilin) (LEHMANN, *J.* 1882. 369). Schmelzp.: 236—237°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Alkalien; löslich in $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe, die bei 300° plötzlich himmelblau wird. Giebt kein Acetylderivat. Zerfällt, bei 3stündigem Erhitzen auf 360°, in Anilin, Fluorindin $C_{30}H_{20}N_4$ u. s. w. Die Sulfonsäure des Azophenins liefert bei 300° Fluorindinsulfonsäure. Beim Kochen der Lösung in Nitrobenzol mit HgO entsteht Fluorindin. Wird von alkoholischem $(NH_4)_2S$ bei 140° zu Hydroazophenin $C_{36}H_{31}N_5$ reducirt. Liefert, beim Erhitzen mit Sn und HCl, Anilin und p-Phenylendiamin. Beim Behandeln mit einem Gemische aus Sn, HCl und Eisessig entsteht 2.4-Dianilinophenol. Mit konc. HCl entsteht bei 160° u. a. Phenylindulin $C_{24}H_{17}N_3$. Wird, beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure, in Anilinooxychinonanilidäthyläther (s. Bd. III, S. 347) umgewandelt. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Alkohol und H_2SO_4, in Anilin und Dianilinochinon (s. Bd. III, S. 340).

Chlorazophenin $C_{30}H_{23}ClN_4$. *B.* Bei 2—3stündigem Erwärmen auf 70—80° von 2 Thln. p-Chlor-p-Nitrosodiphenylamin (s. Bd. II, S. 340) mit 6 Thln. Anilin und 1,1 Thl. salzsaurem Anilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 481; IKUTA, *A.* 243, 289). — Glänzende, rothe Blättchen (aus Xylol). Schmelzp.: 230°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Toluol.

Trichlorazophenin $C_{30}H_{21}Cl_3N_4$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. Nitrosodiphenylamin in ein auf 70° erwärmtes Gemisch aus 1 Thl. salzsaurem p-Chloranilin und 5 Thln. p-Chloranilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 677). — Braunrothe Prismen. Schmelzp.: 246°.

Tetrachlorazophenin $C_{30}H_{20}Cl_4N_4$. *B.* Aus p-Chloranilin und p-Nitrosophenol (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 678). — Rothe Prismen (aus Xylol). Schmelzp.: 265°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol.

Tetrabromazophenin $C_{30}H_{20}Br_4N_4$ (?). *B.* Aus p-Bromanilin und salzsaurem Nitrosodiphenylamin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 2481; 21, 682; IKUTA, *A.* 243, 85). — Schmelzp.: 243.

Hydrazophenin $C_{30}H_{26}N_4$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 140° von 2—3 g Azophenin mit 20 ccm koncentrirtem, alkoholischem $(NH_4)_2S$ und 10 g Toluol (FISCHER, HEPP, *B.* 20, 2483). — Nadeln. Schmelzp.: 173—174°. Fast unlöslich in HCl.

Methylazophenin $C_{31}H_{26}N_4 = C_6[N(C_6H_5).NH(C_6H_5).H.N(C_6H_4.CH_3).NH(C_6H_5).H]$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von (1 Thl.) p-Nitrosophenyltolylamin mit (4 Thln.) Anilin und (1 Thl.) Anilinhydrochlorid (REICHOLD, *A.* 255, 166). Man kocht die Schmelze mit verd. Alkohol aus und krystallisirt den Rückstand aus Xylol um. — Rothe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 230°.

Chlordianilinochinonphenylimid $C_{24}H_{18}ClN_3O = (NH.C_6H_5)_2.C_6HCl\left\langle{N.C_6H_5 \atop O}\right.$. *B.* Beim Eingiefsen von (5 Mol.) Anilin in eine bei 60° gesättigte alkoholische Lösung von Trichlorchinonchlorimid (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 428). Man behandelt den erhaltenen Niederschlag mit heifsem Alkohol, welcher das mit gebildete Dichlordianilinochinon ungelöst lässt. — Lange, braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol; löslich in Aether, Benzol, Eisessig und besonders in CS_2. Löslich in Vitriolöl mit rothbrauner Farbe. Wird, von alkoholischer Salzsäure, in Anilin und β-Chlordianilinochinon zerlegt. Leitet man salpetrige Säure in ein Gemenge des Phenylimids und Alkohol, so fallen metallgrüne Blättchen einer äufserst unbeständigen Nitrosoverbindung aus, welche mit kaltem Alkohol das ursprüngliche Phenylimid regeneriren. Kochende, wässerige Natronlauge wirkt auf das Phenylimid nicht ein; mit alkoholischem Natron werden aber rothe, glänzende Nadeln eines Natriumsalzes erhalten, aus welchem Alkohol sofort das Phenylimid wieder ausscheidet.

Dichlordiaminochinon, Chloranilimid $C_6H_4Cl_2N_2O_2 = (NH_2)_2.C_6Cl_2O_2$. *B.* Aus Chloranil und alkoholischem Ammoniak (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 25, 850). Beim Versetzen einer heifsen, alkoholischen Lösung von α-Chloranilsäuredimethyläther (oder -diäthyläther) mit alkoholischem NH_3 (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 40, 371). — *D.* Man trägt allmählich, mit wenig Alkohol angeriebenes, Chloranil in kochendes, alkoholisches Ammoniak ein. Das gefällte Chloranilamid wäscht man mit Alkohol und NH_3, löst es in kochendem Alkohol, unter Zusatz von etwas Kalilauge, und fällt die Lösung mit verdünnter Salzsäure (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 184). — Feine, rothbraune Krystalle mit metallischem Reflex. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Ammoniak. Löslich in alkoholischem Kali mit violettrother Farbe; zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Chloranilsäure. Wird von Salzsäure nicht verändert. Löslich in Vitriolöl mit violettrother Farbe. Die Lösung wird, auf Zusatz von wenig Wasser, blau und durch mehr Wasser weinroth, indem zugleich Chloranilamid ausfällt. Liefert, beim Kochen mit

koncentrirter Zinnchlorürlösung, Dichlordiaminohydrochinon. Salpetrige Säure, in eine Lösung von Chloranilamid in Vitriolöl geleitet, bewirkt totale Zersetzung. Mit rauchender Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Chlorpikrin.

3,6-Dichlordianilinochinon, Chloranilanilid $C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2 = (NH.C_6H_5)_2.C_6Cl_2O_2$. *B.* Beim Kochen von Chloranil mit Anilin und Alkohol (HESSE, *A.* 114, 306; HOFMANN, *J.* 1863, 415; KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 187). Beim Eintragen von Anilin in eine alkoholische Lösung von Trichlorchinonchlorimid (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 431; ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 427). $C_6HCl_3(NCl)O + 3C_6H_5.NH_2 + H_2O = C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2 + NH_4Cl + C_6H_5.NH_2.HCl$. Beim Eingiefsen von Anilin in eine alkoholische Lösung von Trichlorchinon (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 423). $2C_6HCl_3O_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2 + C_6HCl_3(OH)_2 + HCl$. Aus 2,5-Dichlorchinon und Anilin (NIEMEYER, *A.* 228, 333). $3C_6H_2Cl_2O_2 + 2C_6H_5NH_2 = C_{18}H_{12}Cl_2N_2O_2 + 2C_6H_2Cl_2(OH)_2$. — Gelbbraune, metallglänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 285—290°. Sublimirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol, etwas leichter löslich in siedendem Benzol und in siedendem Eisessig. Löslich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe; beim Erwärmen der Lösung auf 100° entsteht eine in Wasser unlösliche Sulfonsäure. Leicht löslich in alkoholischer Kalilösung; beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge entweicht Anilin, und es entsteht das Kaliumsalz einer in Wasser unlöslichen Säure. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Zinnchlorürlösung, Dichlordianilinohydrochinon.

Dichlordiäthoxylanilinochinon $C_{22}H_{20}Cl_2N_2O_4 = C_6Cl_2O_2(NH.C_6H_4.OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Trichlorchinonchlorimid und o-Aminophenetol (SCHMITT, ANDRESEN). $C_6HCl_3(NCl)O + 3NH_2.C_6H_4.OC_2H_5 + H_2O = C_{22}H_{20}Cl_2N_2O_4 + NH_4Cl + C_2H_5O.C_6H_4.NH_2.HCl$. — Tiefbraune, glänzende Prismen. Schmilzt gegen 200° zum braunen Oel. Löst sich in denselben Lösungsmitteln wie das Dichlorchinondianilid, nur etwas leichter als dieses. Bleibt, beim Kochen mit Salzsäure, unverändert.

Dianilinonitrochinon $C_{18}H_{13}N_3O_4 = (NH.C_6H_5)_2.C_6H(NO_2).O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Nitrochinon mit wenig überschüssigem Anilin und Alkohol (FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1387). — Stahlblaue Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 260° unter Zersetzung.

3,6-Dinitro-2,5-Diaminochinon $C_6H_4N_4O_6 = (NH_2)_2.C_6(NO_2)_2.O_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. salpetersaurem Diiminodiaminobenzol in 15—20 Thle. Vitriolöl bei höchstens +10° (NIETZKI, *B.* 20, 2115). $(NH)_2.C_6H_2(NH_2)_2.2HNO_3 = C_6H_4N_4O_6 + 2NH_3$. Man fällt die Lösung durch Eis. — Dunkelgelbe Nadeln. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln. Löslich in Vitriolöl, sehr leicht in verdünnter Kalilauge; beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht Nitranilsäure. Wird von $SnCl_2$ zu Tetraminohydrochinon reducirt. — Verbindet sich mit starken Säuren; die Salze werden aber durch Wasser sofort zerlegt.

Chinondi-o Aminobenzoësäure $C_{20}H_{14}N_2O_6 = O_2.C_6H_2(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Bei 5—6stündigem Kochen von ($1^1/_2$ Mol.) Chinon mit (1 Mol.) o-Aminobenzoësäure und Alkohol (von 50°) (VILLE, ASTRE, *Bl.* [3] 13, 746). — Braunrothe, mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich, in der Hitze, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, kaum löslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$, leicht in Alkohol. Liefert ein Dinitrosoderivat. Mit Benzoylchlorid entsteht eine Verbindung $C_{34}H_{23}ClN_2O_8$. — $K_2.C_{20}H_{12}N_2O_6 + 2H_2O$. Feine Nadeln.

Dinitrosoderivat $C_{20}H_{12}N_4O_8 + H_2O$. *B.* Man trägt $NaNO_2$ in ein auf 40° erwärmtes Gemisch aus 1 Thl. Chinondiaminobenzoësäure, 40 Thln. Eisessig und 20 Thln. Salpetersäure ein (VILLE, ASTRE). Man fällt durch Wasser. — Dunkelroth. Schäumt gegen 180°. Fast unlöslich in Wasser und Benzol, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Benzoylchlorderivat $C_{34}H_{23}ClN_2O_8 = (OC_7H_5O)_2.C_6HCl(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von Chinondiaminobenzoësäure mit Benzoylchlorid (VILLE, ASTRE). — Ocherfarben; amorph. Unlöslich in Wasser und Ligroïn; sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Verbindung $C_{27}H_{19}N_3O_7 = O.C_6H_2\begin{cases}N.C_6H_4.CO_2H \\ (NH.C_6H_4.CO_2H)_2\end{cases}$. *B.* Entsteht, neben Chinondiaminobenzoësäure, beim Kochen von (1,5 Mol.) Chinon mit (1 Mol.) o-Aminobenzoësäure und Eisessig (VILLE, ASTRE, *Bl.* [3] 13, 748). Man filtrirt von der Chinondiaminobenzoësäure ab und engt das Filtrat ein. — Schwarz. Schmilzt gegen 145° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Triaminochinon $(NH_2)_3.C_6HO_2$ s. Pentaaminobenzol $C_6H_{11}N_5$.

Chinon und Phenole. **Phenochinon** $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4O_2.2C_6H_6O$. *B.* Durch direkte Vereinigung von Phenol mit Chinon; beim Kochen von Phenol mit einer Lösung von CrO_3 (WICHELHAUS, *B.* 5, 248, 846). — *D.* Man löst 1 Thl. Chinon und 2 Thle.

Phenol in kochendem Ligroïn (NIETZKI, *A.* 215, 134; HESSE, *A.* 200, 251). — Prächtige, rothe Nadeln mit grünem Reflex. Schmelzp.: 71°. Sehr flüchtig. Löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Ligroïn (Unterschied von Chinon und Chinhydron). Wird von kalter Chromsäurelösung nicht verändert. Mit Brom entsteht Dibromphenol, mit schwefliger Säure: Hydrochinon. Die rothen Krystalle färben sich, auf Zusatz von Kali, blau.

Phenochinon $C_6H_4O_2 + 2C_6H_6O = (OH)_2.C_6H_4(OC_6H_5)_2$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Eintragen einer Lösung von 1,7 g Chinon in absol. Aether in Natriumphenolatlösung (0,5 g Na gelöst in 2,5 g Phenol und 150 ccm absol. Aether) (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* 18, 14). Durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Phenochinon und Natriumphenolat oder β-Naphtolnatrium (J., O.). — Schwarzblaues, amorphes, hygroskopisches Pulver. Unbeständig.

Hexabromphenochinon $C_{12}H_4Br_6O_2$ s. Bd. II, S. 675.

Thiophenolchinon $C_6H_4O_2.2C_6H_5(SH)$. Bronzefarbiger Niederschlag, erhalten durch Vermischen der Lösungen der Komponenten in Ligroïn (TRÖGER, EGGERT, *J. pr.* [2] 53, 482). Unlöslich in kaltem Ligroïn; löst sich in Alkohol unter Zersetzung.

Chinon-β-Dinaphtylhemiacetal $C_{26}H_{20}O_4 = C_6H_4(OH,C_{10}H_7O)_2$. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von Chinon und β-Naphtol in Benzol (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* 18, 19). — Braune, bronzeglänzende, dünne Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 82°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Na_2.C_{26}H_{18}O_4$. Blaugrün.

Resorcinchinon $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$. *B.* Beim Vermischen (gleicher Moleküle) Chinon und Resorcin in heifser Benzollösung (NIETZKI, *A.* 215, 136). — Fast schwarze, im durchfallenden Lichte granatrothe Nadeln mit grünem Flächenschimmer. Schmilzt gegen 90°, nicht ohne Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol, weniger leicht in kaltem Benzol und noch weniger in Ligroïn.

Chinhydron, grünes Hydrochinon $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$. *B.* Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Chinon und Hydrochinon; durch partielle Reduktion von Chinon oder vorsichtige Oxydation (am besten mit Eisenchloridlösung) von Hydrochinon (WÖHLER, *A.* 51, 153; LIEBERMANN, *B.* 10, 1615; NIETZKI, *A.* 215, 130; HESSE, *A.* 200, 248; WICHELHAUS, *B.* 12, 1500). — Grüne, metallglänzende, lange Prismen. Im durchfallenden Lichte rothbraun gefärbt. Schmelzp.: 171° (KLINGER, STANDKE, *B.* 24, 1341). Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 204. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in sich verflüchtigendes Chinon und Hydrochinon. Leicht löslich in Alkohol und Aether mit gelber Farbe. Unlöslich in Ligroïn; äufserst schwer löslich in kochendem Chloroform. Erhitzt man Chinhydron mit Benzol im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so entsteht eine gelbe Lösung, die, beim Erkalten, zunächst farbloses Hydrochinon ausscheidet. Erst beim Erkalten wandelt sich alles Hydrochinon in Chinhydron um (LIEBERMANN). Löst sich in NH_3 mit grüner Farbe. Wird von Reduktionsmitteln in Hydrochinon übergeführt. Scheidet, aus ammoniakalischer Silberlösung, sofort Silber aus. Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus Chinhydron und $CHCl_3$ entstehen Hydrochinon und Chlorhydrochinon (CLARK, *Am.* 14, 574). 1 Mol. Chinhydron $C_{12}H_{10}O_4$ liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, 1 Mol. Hydrochinondiacetat $C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$ (HESSE).

Chinhydrondimethyläther $C_{20}H_{20}O_6 = C_6H_4O_2(OH.C_6H_4.OCH_3)_2$. *B.* Beim Zusammenbringen von Hydrochinonmethyläther $OH.C_6H_4.OCH_3$ und Chinon, gelöst in Ligroïn (WICHELHAUS, *B.* 12, 1501; HESSE, *A.* 200, 254). — Grünlichschwarze Prismen, metallglänzend, im durchfallenden Lichte braunroth. Löst sich in warmem Wasser, unter Zersetzung. Giebt, bei der Reduktion mit schwefliger Säure, auf 1 Mol. Hydrochinon 1 Mol. Hydrochinonmethyläther.

Hydrochinondimethyl- und -diäthyläther sind ohne Wirkung auf Chinon (W.).

Chlorderivate des Chinhydrons. Dieselben können nicht durch Vereinigung von Chinon mit gechlortem Hydrochinon oder von Hydrochinon mit gechlortem Chinon ($C_6HCl_3O_2$, $C_6Cl_4O_2$) dargestellt werden. In allen diesen Fällen entsteht Chinhydron (WICHELHAUS, *B.* 12, 1503).

Chlorchinhydron $C_{12}H_9ClO_4$. a. Chinonchlorhydrochinon $C_6H_4O_2.C_6H_3Cl(OH)_2$. *B.* Bronzefarbene Nadeln, erhalten durch Vermischen der Lösung der beiden Komponenten in $CHCl_3$ (LING, BAKER, *Soc.* 63, 1316). — Schmelzp.: 145°. — Kocht man ein Gemenge von Chinon und Chlorhydrochinon mit Wasser, so entstehen Chinhydron und Dichlorchinhydron.

b. Chlorchinonhydrochinon $C_6H_3ClO_2.C_6H_4(OH)_2$. Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132—133° (LING, BAKER). Zerfällt, beim Kochen mit Ligroïn, in Chinhydron und Dichlorchinhydron.

Dichlorchinhydron $C_{12}H_8Cl_2O_4 + H_2O = C_6H_3ClO_2.C_6H_3Cl(OH)_2 + H_2O$. *B.* Durch Oxydation von Chlorhydrochinon mit Eisenchlorid (WÖHLER, *A.* 51, 156). Durch Vereinigung von Chlorchinon mit Chlorhydrochinon; bildet sich auch als erstes Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Chinon (STAEDELER, *A.* 69, 308). — Violette, grünglänzende, prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 70—72° und, nach dem Entwässern über H_2SO_4, bei 93—94° (LING, BAKER, *Soc.* 63, 1319).

Tetrachlorchinhydron $C_{12}H_6Cl_4O_4 = C_6H_2Cl_2O_2.C_6H_2Cl_2(OH)_2$. a. 2,6-Derivat. *B.* Man kocht 0,5 g 2,6-Dichlorhydrochinon mit 2 g 2,6-Dichlorchinon, 80 ccm Benzol und 150 ccm Ligroïn (LING, BAKER, *Soc.* 63, 1321). — Lange, braune, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 135°. Sehr leicht löslich in Benzol. Wird durch Alkohol zerlegt.

b. 2,5-Derivat $C_{12}H_6Cl_4O_4 + 2H_2O$. *B.* Durch Digestion von 2,5-Dichlorchinon mit einer Lösung von 2,5-Dichlorhydrochinon; aus 2,5-Dichlorhydrochinon und Eisenchlorid (STAEDELER, *A.* 69, 314). — Kleine, dunkelviolette Prismen oder lange, platte, schwarzgrüne Nadeln. Verliert, über Schwefelsäure, das Wasser und wird gelb. Fast unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in Alkohol oder Aether mit gelber Farbe. Bei 70° entweicht das Krystallwasser; die entwässerte Verbindung schmilzt bei 140—145° (LING, BAKER, *Soc.* 63, 1320).

Hexachlorchinhydron $C_{12}H_4Cl_6O_4$. *B.* Beim Ueberleiten von Chlor über Chinon (WOSKRESENSKY, *J. pr.* 18, 419). Beim Behandeln von Trichlorhydrochinon mit Silberlösung oder mit Eisenchlorid (STAEDELER, *A.* 69, 321). — Gelbe Blättchen. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und in kochendem Weingeist.

Durch Vermischen von Trichlorchinon mit Trichlorhydrochinon (und Wasser) entsteht ein bei 115—117° schmelzendes **Hexachlorchinhydron** $C_{12}H_4Cl_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (LING, BAKER, *Soc.* 63, 1323).

Bei der Einwirkung einer ungenügenden Menge kalter Salpetersäure auf Trichlorhydrochinon erhielt GRAEBE (*A.* 146, 27) lange, schwarze Nadeln, die er für Hexachlorchinhydron ansah.

Oktochlorchinhydron $C_{12}H_2Cl_8O_4$ (?). *B.* Beim Behandeln von Tetrachlorhydrochinon mit Eisenchlorid, verdünnter Salpetersäure oder Silberlösung erhielt STAEDELER (*A.* 69, 329) gelbe, rhomische Tafeln, vielleicht $C_{12}H_2Cl_8O_4$.

Dibromchinhydron $C_{12}H_8Br_2O_4 = C_6H_3BrO_2.C_6H_3Br(OH)_2$. *B.* Aus Bromhydrochinon und $FeCl_3$ (LING, BAKER, *Soc.* 63, 1325). — Bronzeglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 98°.

2,5-Tetrabromchinhydron $C_{12}H_6Br_4O_4 + 2H_2O = C_6H_2Br_2O_2.C_6H_2Br_2(OH)_2 + 2H_2O$. Dunkelviolette Nadeln, die gegen 95° hellgelb werden und bei 145—150° schmelzen (LING, BAKER).

2,5-Dichlordibromchinhydron $C_{12}H_6Cl_2Br_2O_4$. a. 2,5-Dichlorchinonderivat $C_6H_2Cl_2O_2.C_6H_2Br_2(OH)_2 + H_2O$. *B.* Aus 2,5-Dichlorchinon und 2,5-Dibromhydrochinon (LING, BAKER, *Soc.* 63, 1326). — Blauschwarze Nadeln. Schmelzp.: 130—135°.

b. 2,5-Dibromchinonderivat $C_6H_2Br_2O_2.C_6H_2Cl_2(OH)_2 + 2H_2O$. *B.* Aus 2,5-Dibromchinon und 2,5-Dichlorhydrochinon (LING, BAKER). — Blauschwarze Nadeln. Schmelzpunkt: 135—143°.

Isovalerylchinhydron $C_{17}H_{18}O_5 = C_6H_4O_2.C_6H_3(C_5H_9O)(OH)_2$. *B.* Beim Stehen von Chinon mit Isovaleraldehyd, im Rohr, im direkten Sonnenlicht (KLINGER, STANDKE, *B.* 24, 1344). — Rothe Tafeln mit metallisch-grünem Reflex aus verd. Alkohol. Schmelzpunkt: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. SO_2 erzeugt Hydrochinon und das Dioxyketon $C_4H_9.CO.C_6H_3(OH)_2$.

Oxychinhydron $C_{12}H_{10}O_6$ s. Bd. II, S. 1018.

Purpurogallin, Pyrogallochinon $C_{18}H_{14}O_9 = OH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}O.O.C_6H_3(OH)_2\\O.O.C_6H_3(OH)_2\end{matrix}\right.$. *B.* Bei der Oxydation von Pyrogallol mit Silberlösung oder mit angesäuerter Chamäleonlösung (GIRARD, *Z.* 1870, 86), mit Chromsäurelösung (WICHELHAUS, *B.* 5, 848), mit Platinschwarz (CLERMONT, CHAUTARD, *J.* 1882, 683); beim Stehen einer mit Gummi arabicum (oder Speichel, Malzauszug ...) versetzten, wässerigen Pyrogallollösung an der Luft (STRUVE, *A.* 163, 162; CLERMONT, CHAUTARD, *J.* 1882, 684) und ebenso bei Gegenwart von Natriumphosphat (LOEW, *J. pr.* [2] 15, 322). Beim Vermischen der koncentrirten, wässerigen Lösungen von Pyrogallol und Chinon (WICHELHAUS, *B.* 5, 847; NIETZKI, STEINMANN, *B.* 20, 1278). Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Gallussäure mit KNO_2 (?) (HOOKER, *B.* 20, 3260). — *D.* Man trägt in eine, mit Essigsäure, angesäuerte Pyrogallollösung, unter Abkühlung, $NaNO_2$ ein, solange noch NO entweicht, und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (N., ST.). Man vermischt die Lösung von 20 g Pyrogallol in 330 ccm Wasser mit der Lösung von 87 g rothem Blutlaugensalz in 330 ccm Wasser

(HOOKER). — Rothe Nadeln. Schmilzt über 220°. Sehr schwer löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol und noch mehr in Aether oder Chloroform. Sublimirt nicht unzersetzt in granatrothen Nadeln. Reducirt Silberlösung und FEHLINGsche Lösung. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe, in ätzenden und kohlensauren Alkalien (besonders in NH_3) mit intensiv blauer Farbe. Die ammoniakalische Lösung wird bald grünlich und dann dunkelgelb (charakteristische Reaktion). Bei Gegenwart von Spuren Pyrogallol löst sich Pyrogallochinon in Ammoniak mit bräunlicher Farbe (STRUVE). Kalk- oder Barytwasser färben eine Pyrogallochinonlösung vorübergehend violettblau. Die Lösung des Purpurogallins in Vitriolöl färbt sich, auf Zusatz einer Spur salpetriger Säure, intensiv violett (H.). Diese charakteristische Färbung verschwindet bald. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Naphtalin.

Nach CLERMONT und CHAUTARD (*J.* 1882, 682) kommt dem Purpurogallin die Formel $C_{20}H_{16}O_9$ zu. Durch Erhitzen mit Vitriolöl erhält man daraus die Verbindung $C_{20}H_{12}O_{10}$, welche in langen, braunen Nadeln krystallisirt und sich mit NH_3 violett, mit Kali blau färbt. Von HJ wird Purpurogallin in Kohlenwasserstoffe $(C_{10}H_{14})x$ umgewandelt, von denen einer bei 195°, der andere oberhalb 360° siedet. — $Na_4.C_{20}H_{12}O_9$. Prismatische, zerfliefsliche Nadeln. Unlöslich in Lösungsmitteln, aufser in Wasser. — $Ba_2.C_{20}H_{12}O_9$. Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Tetraacetylderivat $C_{28}H_{24}O_{13} = C_{20}H_{12}O_9(C_2H_3O)_4$. *D.* Aus Purpurogallin und Essigsäureanhydrid (CLERMONT, CHAUTARD, *J.* 1882, 683; NIETZKI, STEINMANN, *B.* 20, 1279). — Goldglänzende Nadeln. Schmelzp.: 186°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien u. s. w.

Tetrabrompurpurogallin $C_{20}H_{12}Br_4O_9$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Purpurogallinlösung mit Brom (CLERMONT, CHAUTARD, *J.* 1882, 683). — Hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 202—204°. Leicht löslich in Lösungsmitteln, aufser in Wasser.

Chinon und Aminophenole (ZINCKE, HEBEBRAND, *A.* 226, 60). o-Aminophenole reduciren das Chinon zu Hydrochinon und werden dabei zugleich selbst oxydirt und in Basen verwandelt. Auch m- und p-Aminophenole bewirken Reduktion des Chinons zu Hydrochinon, liefern aber gleichzeitig Verbindungen mit dem Chinon.

$$3C_6H_4O_2 + 2NH_2.C_6H_4.OH = (NH.C_6H_4.OH)_2.C_6H_2O_2 + 2C_6H_4(OH)_2.$$

Die Reaktion verläuft also ganz wie bei der Einwirkung von primären Basen (Anilin) auf Chinon. Ebenso verhält sich der Methyläther des o-Aminophenols, während Acetaminophenol $NH(C_2H_3O).C_6H_4.OH$ auf Chinon ohne Wirkung ist.

$$3C_6H_4O_2 + 2NH_2.C_6H_4.OCH_3 = (NH.C_6H_4.OCH_3)_2.C_6H_2O_2 + 2C_6H_4(OH)_2.$$

Bei der Oxydation des o-Aminophenols durch Chinon sind demnach sowohl das Amid als das Hydroxyl des Aminophenols betheiligt. Aminothymol wird von Chinon glatt zu Thymochinon oxydirt

Verbindung $C_{20}H_{18}N_2O_4 = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.C_6H_2O_2$. *B.* Entsteht, neben Hydrochinon, beim Behandeln von Chinon mit o-Aminophenolmethyläther (Z., H., *A.* 226, 69). — Rothviolette Nadeln. Schmelzp.: 230°. Löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Indifferent.

Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_4 = (OH.C_6H_4.NH)_2.C_6H_2O_2$. *B.* Beim Vermischen der heifsen, wässerigen Lösungen von Chinon und salzsaurem p-Aminophenol (Z., H., *A.* 226, 70). Der erhaltene Niederschlag wird mit heifsem Alkohol gewaschen, in heifsem Alkohol und etwas Natronlauge gelöst und durch Essigsäure gefällt. — Violettbraune, glänzende Blättchen. Schmilzt nicht bei 290°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht in verdünnten Alkalien.

Chinon und Aminokresole. a. **Verbindung** $C_{28}H_{26}N_4O_4$ (?). *B.* Aus 3-Amino-o-Kresol und Chinon (Z., H., *A.* 226, 73). — Rother, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 283—285°. Fast unlöslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{32}H_{30}N_4O_6 = C_{28}H_{24}N_4O_4(C_2H_3O)_2$. Rothgelbe Nädelchen (aus Eisessig) (Z., H., *A.* 226, 73).

b. **Verbindung** $C_{13}H_{11}NO_3 = CH_3.C_6H_3(OH).NH.C_6H_3O_2$. *B.* Aus 3-Amino-p-Kresol und Chinon (Z., H., *A.* 226, 72). — Schwarz. Löslich in Alkohol und in Alkalien.

Chinon und Dioxybenzophenon. **Verbindung** $C_{32}H_{24}O_8 = C_6H_4O_2.2C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Entsteht, neben Chinhydron, wenn man (5 g) Chinon und (10 ccm) Benzaldehyd, im Rohr, dem direkten Sonnenlicht aussetzt (KLINGER, STANDKE, *B.* 24, 1341). — Schwarze Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, dabei aber in seine Componenten zerfallend.

Oxychinon $C_6H_4O_3 = OH.C_6H_3O_2$. **Methyläther** $C_7H_6O_3 = CH_3O.C_6H_3O_2$. *B.* Beim Eintröpfeln der Lösung von 1 Thl. schwefelsaurem o-Anisidin in ein Gemisch aus 7 Thln.

$K_2Cr_2O_7$, 15 Thln. H_2SO_4 und 50 Thln. Wasser (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 251; WILL, *B.* 21, 605). Man lässt 24 Stunden stehen und schüttelt dann mit Aether aus. Beim Behandeln von salzsaurem p-Aminoresorcindimethyläther mit Chromsäuregemisch bei 0° (BECHHOLD, *B.* 22, 2381). — Feine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 140°. Riecht nach Chinon. Sublimirt bei 80—90° in langen Nadeln. Riecht nach Gewürznelken. Sehr schwer löslich in Ligroïn. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser, sehr leicht in Alkalien.

Dioxim $C_7H_8N_2O_3 = CH_3O.C_6H_3(N.OH)_2$. *B.* Aus (2 Thln.) p-Nitrosoanisidin $CH_3O.C_6H_3(NO).NH_2$ und (1 Thl.) salzsaurem Hydroxylamin, beide gelöst in Alkohol (BEST, *A.* 255, 187). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 250°. Löslich in Aether. Rothes Blutlaugensalz oxydirt zu p-Dinitrosoanisol.

Aethyläther $C_8H_8O_3 = C_2H_5O.C_6H_3.O_2$. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von je 1 g salzsaurem Aminoresorcindiäthyläther in 10 ccm Wasser in, auf 10—20° gehaltenes, Chromsäuregemisch (WILL, PUKALL, *B.* 20, 1132). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Sublimirt in langen, gelben, glänzenden Nadeln. Schmelzp.: 117°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Mäßsig löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von SO_2 zu Oxyhydrochinonäthyläther reducirt.

Trichloroxychinon $C_6HCl_3O_3$. *B.* Beim Kochen von 2,5,6-Trichlorcyclo-1,5-Hexadiënpentol(1,3,3,4,4)-1,3,3,4-Tetramethyläther $(CH_3O)_4.C_6Cl_3.OH$ mit Eisessig und etwas konc. HCl (ZINCKE, SCHAUM, *B.* 27, 556). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Trichlor-4-Oxychinon(1,2)-Methyläther (S. 327) mit konc. HCl (Z., SCH.). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 194°. Krystallisirt, aus eisessighaltigem Aether, in labilen, orangerothen Prismen, die beim Erwärmen rasch in die gelben Krystalle übergehen. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Aether und Benzol. Löst sich mit tiefvioletter Farbe in Wasser; die Färbung verschwindet auf Zusatz von Mineralsäuren. Beim Erwärmen mit Alkalien entsteht Chloranilsäure.

Tribromoxychinon $C_6HBr_3O_3$ s. Bd. II, S. 1017.

2-Dimethylamino-5-Oxychinon $C_8H_9NO_3 = OH.C_6H_2O_2.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln von Tetramethyldiaminochinon mit kalter verd. Salzsäure (KEHRMANN, *B.* 23, 906). — Rothe Krystalle.

2,5-Anilinooxychinon $C_{12}H_9NO_3 = OH.C_6H_2(NH.C_6H_5).O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Anilinooxychinonanilid mit sehr verd. Kalilauge, bis die anfangs dunkelrothe Lösung heller geworden ist (ZINCKE, HAGEN, *B.* 18, 788). $OH.C_6H_2(NH.C_6H_5)\left\langle{O \atop N.C_6H_5}\right. + H_2O = NH_2.C_6H_5 + C_{12}H_9NO_3$. Man fällt die Lösung durch HCl. — Blauer, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit braunrother Farbe. Beim Erwärmen mit sehr verd. Kali entsteht 2,5-Dioxychinon.

Chlor-p-Anilinooxychinon, Chlor-p-Dioxychinonanilid (?) $C_{12}H_8ClNO_3 = OH C_6HCl(NH.C_6H_5).O_2 = (OH)_2.C_6HCl(N.C_6H_5).O$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Kaliumchlor-p-Anilinochinonanilid mit ganz verd. Kali (KEHRMANN, *B.* 23, 901). Man fällt die hellroth gewordene Lösung durch HCl. — Kleine, blauschillernde Nadeln (aus Alkohol). Beim Kochen mit Kali entsteht 6-Chlor-2,5-Dioxychinon.

p-Anilinooxychinonanilid $C_{18}H_{14}N_2O_2 = OH.C_6H_2(NH.C_6H_5)\left\langle{O \atop N.C_6H_5}\right.$. *B.* Durch Behandeln der Aether dieses Körpers (s. u.) mit ganz verdünntem, alkoholischem Kali (ZINCKE, HAGEN, *B.* 18, 788). — Kleine, metallglänzende Schuppen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure. Wird von wässeriger Kalilauge in Anilin und Anilinooxychinon zerlegt. Beim Erwärmen mit sehr verd. Kali entsteht 2,5-Dioxychinon.

Methyläther $C_{19}H_{16}N_2O_2 = C_{18}H_{13}N_2O_2.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Dianilinochinonanilid mit 3 Thln. Holzgeist und 1 Thl. Vitriolöl (ZINCKE, HAGEN, *B.* 18, 788). Man verdünnt mit Wasser und fällt mit NH_3 aus. Bei kurzem Erwärmen von 1 Thl. Azophenin mit 50 Thln. Holzgeist und 5 Thln. Schwefelsäure (von 60° B.) (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 677). — Grofse, braunrothe Blätter. Schmelzp.: 188—189° (Z., H.); 194° (F., H.). Wird durch Erwärmen mit verdünntem, alkoholischem Kali in Holzgeist und Anilinooxychinonanilid gespalten. Die Salze sind meist blau und sehr löslich.

Aethyläther $C_{20}H_{18}N_2O_2 = C_{18}H_{13}N_2O_2.C_2H_5$. *B.* Wie der Methyläther (ZINCKE, HAGEN; FISCHER, HEPP). — Rothe Blätter oder Prismen. Schmelzp.: 134° (Z., H.); 137° (F., H.).

Isobutyläther $C_{22}H_{22}N_2O_2 = C_{18}H_{13}N_2O_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Feine, rothe Nädelchen. Schmelzp.: 138° (ZINCKE, HAGEN).

Chlor-p-Anilinooxychinonanilid $C_{18}H_{13}ClN_2O_2 = O.C_6HCl(OH)(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *B.* Bei 5 Minuten langem Kochen einer Lösung von (1 Mol.) 6-Chlor-2,5-Dioxychinon in Eisessig mit (2 Mol.) Anilinacetat (KEHRMANN, *B.* 23, 900). — Schwarzgrüne Nadeln mit blauem Reflex. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 240°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und Benzol. Die smaragdgrüne Lösung in Vitriolöl wird durch Zusatz von wenig Wasser blau. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit ganz verd. Kalilauge entsteht Dioxychinonanilid.

6-Chlor-2,5-Dimethyldiamino-3-Oxychinonäthyläther $C_{10}H_{13}ClN_2O_3 = C_2H_5O.C_6ClO_2(NH.CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von β-Dichlordioxychinondiäthyläther $(C_2H_5O)_2.C_6Cl_2O_2$ mit einem geringen Ueberschuss von Methylamin (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 43, 264). — Bräunlichgrüne Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

3-Chlor-2,5-Tetramethyldiamino-6-Oxychinonäthyläther $C_{12}H_{17}ClN_2O_3 = [N(CH_3)_2]_2.C_6ClO_2.OC_2H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von β-Dichlordioxychinondiäthyläther mit einem geringen Ueberschuss von Dimethylamin (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 43, 264). — Lange, dunkelbraungrüne Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 90—91°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, äufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

Chlordianilinooxychinonäthyläther $C_{20}H_{17}ClN_2O_3 = C_2H_5O.C_6ClO_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Man lässt eine alkoholische Lösung von β-Dichlordioxychinondiäthyläther ½ Stunde lang mit (1 Thl.) Anilin stehen, saugt von dem ausgeschiedenen Chloranilanilid ab und kocht das Filtrat ½ Stunde lang mit Anilin (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 43, 261). Den ausgeschiedenen Niederschlag kocht man mit Benzol aus und verdunstet die abfiltrirte Lösung. — Lange, stahlblaue Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 232—233°. Sublimirt z. Thl unzersetzt. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol. Unlöslich in wässerigem Kali, löslich in alkoholischem. Die Lösung in Vitriolöl ist violett.

Acetaminooxychinon s. Bd. II, S. 948.

Tannomelansäure $C_6H_4O_3$ (?). *B.* Beim Kochen von Tannin mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,25), bis die Lösung, beim Uebersättigen mit Essigsäure, keine Gallussäure mehr abscheidet. Man übersättigt die Lösung mit Essigsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Das in Alkohol Unlösliche wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure versetzt und mit Bleizucker gefällt. Es entsteht ein schwarzer Niederschlag $3Pb(C_6H_8O_3)_2 + 2Pb(OH)_2$ (BÜCHNER, *A.* 53, 373).

Auch bei der Oxydation der alkoholischen Lösungen von Salicylaldehyd (PIRIA, *A.* 39, 167) oder Chinon (WOSKRESENSKY, *J. pr.* 34, 251), an der Luft, entstehen schwarze Säuren von der Formel $C_6H_4O_3$ („**Melansäure**").

2,5-Dioxychinon $C_6H_4O_4 = (OH)_2.C_6H_2O_2$. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der Dioxychinonterephtalsäure mit HCl (LÖWY, *B.* 19, 2387). $C_8H_4O_8 = C_6H_4O_4 + 2CO_2$. Bei der Oxydation von 1,2,4,5-Tetraoxybenzol durch Eisenchlorid (LÖWY). Beim Erwärmen auf 70° von (1 Thl.) Diiminoresorcin mit (10 Thln.) Kalilauge (von 10%) (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 2374). $(OH)_2.C_6H_2(NH)_2 + 2H_2O = 2NH_3 + C_6H_4O_4$. Man erwärmt, bis eine Probe durch Salzsäure gelb gefärbt wird, und fällt dann durch Natronlauge das Natriumsalz des Dioxychinons. Man reinigt das Salz durch Lösen in möglichst wenig Wasser von höchstens 80° und Fällen durch Natronlauge (N., SCH., *B.* 22, 1654). Beim Erwärmen von Anilinooxychinonanilid oder Anilinooxychinon mit ganz verd. Kalilauge; beim Erhitzen von Dianilinochinon oder besser von Chlordianilinochinon mit einem Gemisch aus (3 Thln.) Vitriolöl und (2 Thln.) Alkohol (KEHRMANN, *B.* 23, 903). — *D.* Durch Erwärmen von p-Tetramethyldiaminochinon mit verd. Kali (K.). — Dunkelgelbe, gezackte Nadeln (aus Essigäther). Nicht schmelzbar. Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigäther. Wird, durch Kochen mit Wasser, zersetzt. Liefert, mit $SnCl_2$ (und Salzsäure), Tetraoxybenzol. Mit Brom und Natronlauge entsteht Bromanilsäure. Wird durch rauchende Salpetersäure zu Nitranilsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Anilin wird Dianilinochinon $C_{18}H_{14}N_2O_2$ gebildet. Verbindet sich nicht mit Phenylcarbonimid. Mit Hydroxylamin entsteht ein Dioxim. Verbindet sich mit o-Phenylendiamin zu Dioxyphenazin $C_{12}H_8N_2O_2$. Starke Säure. Die Salze werden durch Essigsäure nicht zerlegt. — $Na_2.C_6H_2O_4$. Lange, dunkelrothe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und in Natronlauge. — $Ba.\bar{A} + H_2O$ (bei 100°). Fast schwarze, blauschillernde Nadeln.

Dioxim $C_6H_6N_2O_4 = (OH)_2.C_6H_2(N.OH)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 2,5-Dioxychinon mit angesäuerter Hydroxylaminlösung (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 2377). —

Silberglänzende Blättchen. Wird durch konc. Salzsäure violett gefärbt. Löslich in Alkalien.

Dimethyläther $C_8H_8O_4$ = $(CH_3O)_2.C_6H_2O_2$. *B.* Bei der Oxydation von Propylpyrogalloldimethyläther $C_6H_2(C_3H_7)(OH)(OCH_3)_2$ oder von Pyrogalloldimethylätheracetat $C_6H_3(OCH_3)_2(C_2H_3O_2)$ (HOFMANN, *B.* 11, 332). Beim Uebergiefsen von Pyrogalloltrimethyläther mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,205) (WILL, *B.* 21, 608). Man kocht die ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol aus. Aus 2,5-Diaminohydrochinondimethyläther und $FeCl_3$ (NIETZKI, RECHBERG, *B.* 23, 1216). Bei der Oxydation von 2 g Phloroglucintrimethyläther, gelöst in 40 ccm Eisessig, mit 5 g CrO_3 (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 26, 786). — Dicke, goldglänzende Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 249°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. Geht, durch Reduktion, in den Aether $(OH)_2.C_6H_2(OCH_3)_2$ (Schmelzp.: 158°) über.

Dibromdimethyläther $C_8H_6Br_2O_4$ = $(CH_3O)_2.C_6Br_2O_2$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 175° (HOFMANN; WILL).

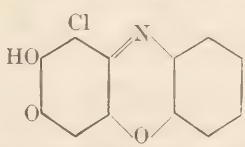
Diäthyläther $C_{10}H_{12}O_4$ = $C_6H_2O_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus 2,5-Diaminohydrochinondiäthyläther und $FeCl_3$ (NIETZKI, RECHBERG, *B.* 23, 1213). — Schwefelgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 183°.

Dioxim $C_{10}H_{14}N_2O_4$ = $(C_2H_5O)_2.C_6H_2(N.OH)_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt oberhalb 300° (NIETZKI, RECHBERG). Unlöslich in Alkohol u. s. w. Wird von $SnCl_2$ und Salzsäure zu 2,5-Diamidohydrochinondiäthyläther reducirt.

6-Chlor-2,5-Dioxychinon $C_6H_3ClO_4$ = $(OH)_2.C_6HCl.O_2$. *B.* Beim Erwärmen bis nahe zum Sieden von Chlordioxychinondiimid (S. 334) mit Kalilauge (von 20%) (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 40, 484). $C_6H_5ClN_2O_2 + 2H_2O = C_6H_3ClO_4 + 2NH_3$. Man fällt mit HCl. Entsteht auch beim Erwärmen von 2,6-Dichlorchinon mit Kali (K., T.). Beim Erwärmen von Chloraminooxychinonimid (s. Bd. II, S. 930) mit verd. Kalilauge (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 40, 497). $C_6H_5ClN_2O_2 + 2H_2O = C_6H_3ClO_4 + 2NH_3$. — Gelbrothe Blätter. Schmilzt. unter Zersetzung, bei 240°. Ziemlich löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Wird von Chlor in Chloranilsäure übergeführt. Liefert mit Anilin, gelöst in Alkohol, Chlor-p-Dianilinochinon; beim Kochen mit Anilin und Eisessig entsteht Chlor-p-Anilinooxychinonanilid. Liefert, mit o-Aminophenol, Chloroxyphenoxazon $C_{12}H_6ClNO_3$. Mit Benzoyl-o-Phenylendiamin entsteht die Verbindung $C_{19}H_{13}ClN_2O_4$.

Dioxim $C_6H_5ClN_2O_4$ = $(OH)_2.C_6HCl(N.OH)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Chlordioxychinon mit salzsaurem Hydroxylamin (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 41, 89). — Krystallkörner. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol u. s. w.; löslich in Natronlauge. Wird von konc. HNO_3 zu Chlordinitroresorcin und dann zu Styphninsäure oxydirt. Mit salzsaurem Zinnchlorür entsteht Chlordiaminoresorcin.

Chloroxyphenoxazon $C_{12}H_6ClNO_3$ =



. *B.* Man erhitzt eine mit HCl angesäuerte Lösung von 2,5 g 6-Chlor-2,5-Dioxychinonkalium mit einer wässerigen Lösung von mindestens 7,5 g o-Aminophenolhydrochlorid (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* 26, 2376). — Gelbgrüne Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 235°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol. Löst sich in Soda.

Acetat $C_{14}H_8ClNO_4$ = $C_{12}H_5ClNO_3(C_2H_3O)$. Braunrothe Nädelchen mit grünem Reflex (aus Alkohol). Schmilzt gegen 200°, unter Zersetzung (K., M.).

Chlordiphenoxychinon $C_{18}H_{11}ClO_4$ = $C_6HClO_2(OC_6H_5)_2$. *B.* Bei ½stündigem Erwärmen von 5 g Trichlorchinon, vertheilt in Wasser, mit 8 g Phenol und 2,7 g KOH (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 655). — Lange, orangefarbene Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 169—170°. Unlöslich in Aether und Ligroïn; schwer löslich in Alkohol und CS_2.

3,6-Dichlor-2,5-Dioxychinon, Chloranilsäure $C_6H_2Cl_2O_4 + 2H_2O$ = $(OH)_2.C_6Cl_2O_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Auflösen von Chloranil in verdünnter Kalilauge (ERDMANN, *A.* 48, 315). $C_6Cl_4O_2 + 4KOH = C_6Cl_2O_4.K_2 + 2KCl + 2H_2O$. Bei der Einwirkung von Kalilauge auf Trichlorchinon (GRAEBE, *A.* 146, 24). $2C_6HCl_3O_2 + 3KOH = C_6Cl_2O_4.K_2 + KCl + C_6H_3Cl_3O_2 + H_2O$. — *D.* Man befeuchtet 10 g Chloranil mit Alkohol, giebt eine auf 70—80° erwärmte Lösung von 9 g NaOH in 210 Thln. Wasser hinzu und setzt,

nach 2 Stunden, 20 g Kochsalz hinzu. Man löst das, mit Kochsalzlösung (von 10%) gewaschene, Salz in siedendem Wasser und gießt Salzsäure hinzu (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 14; GRAEBE, *A.* 263, 24). Die Konstitution der Chloranilsäure ergiebt sich daraus, dass aus 2,6-Dichlor-3,5-Dibromchinon $C_6Cl_2Br_2O_2$ (und Kali) dieselbe Chlorbromanilsäure entsteht wie aus 2,5-Dichlor-3,6-Dibromchinon (und Kali). Damit ist die Konstitution dieser Chlorbromanilsäure festgestellt und die analoge Lagerung der Hydroxyle in der Chloranilsäure nachgewiesen. — Hellrothe, glänzende Blättchen. Elektrisches Leitungsvermögen: BARTH, *B.* 25, 837. Verliert bei 115° das Krystallwasser. Schmilzt, im geschlossenen Röhrchen, bei 283—284° (MICHAEL, *B.* 28, 1631). In höherer Temperatur sublimirt ein kleiner Theil unzersetzt. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 0,19 Thle. und bei 99° 1,4 Thle. wasserfreier Chloranilsäure (GRAEBE). Löst sich in Wasser mit violettrother Farbe; auf Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure wird die Lösung entfärbt, weil die Chloranilsäure ausfällt. Beim Erwärmen von Chloranilsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) entstehen Chlorpikrin und Oxalsäure; mit wässerigem Brom: Chlordibrommethan, Oxalsäure und s-Dichlortetrabromaceton. Chlorgas durch, in Wasser suspendirte und mit Jod versetzte, Chloranilsäure geleitet, erzeugt Pentachloraceton und Oxalsäure (LEVY, JEDLICKA, *A.* 249, 80). Mit $KClO_3 + HCl$ entstehen Oxalsäure, s Tetrachloraceton und s-Tetrachlorbiacetyl $[CHCl_2.CO—]_2$. Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von chloranilsaurem Kalium oder beim Versetzen dieses Salzes mit (1 Mol.) NaClO entsteht Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure $C_6H_3Cl_3O_5$. Ueberschüssiges freies Chlor (oder Brom) oder wässerige HClO erzeugt das Triketon $C_5HCl_3O_3$. Beim Versetzen mit 2 Mol. NaClO entsteht Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure. Aus chloranilsaurem Silber und trockenem Brom entsteht Dichlordibromtetraketohexamethylen $C_6Cl_2Br_2O_4$. Wird von Zinn und Salzsäure zu Hydrochloranilsäure $C_6H_4Cl_2O_4$ reducirt; ebenso wirkt schweflige Säure, im zugeschmolzenen Rohre, bei 100° (KOCH, *Z.* 1868, 203). PCl_5 verwandelt das Kaliumsalz in Chloranil. — Zweibasische Säure. Die Alkalisalze lösen sich mit intensiv violetter Farbe in Wasser; die übrigen Salze sind meist braun, in Wasser unlöslich. — $Na_2.C_6Cl_2O_4 + 4H_2O$. Dunkelcarmoisinrothe, trikline (POPE, *Soc.* 61, 585) Nadeln (HESSE, *A.* 114, 304). Ueber Schwefelsäure entweichen $2H_2O$ (STENHOUSE). 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 1,06 Thle. und bei 99° 6,19 Thle. wasserfreien Salzes (GR., *A.* 263, 27). — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Purpurfarbene Säulen oder Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 1,77 Thle. und bei 98,6° 9,25 Thle. wasserfreien Salzes (GR.). Sehr wenig löslich in kalihaltigem oder mit Kochsalz gesättigtem Wasser (ERDMANN). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Krystallinischer, rehfarbener Niederschlag (HESSE). — $Ag.\bar{A}$. Rother Niederschlag (E.).

Dimethyläther $C_8H_6Cl_2O_4 = (CH_3O)_2.C_6Cl_2O_2$. a. α-Derivat. *B.* Aus chloranilsaurem Silber und CH_3J (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 40, 370). — Dicke, dunkelgranatrothe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 141—142°. Verbindet sich direkt mit 2 Mol. Natriummethylat u. s. w. Liefert mit alkoholischem NH_3 Dichlordiaminochinon.

b. β-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem α-Derivat, aus Chloranil und Kali, gelöst in Holzgeist, in der Kälte (KEHRMANN). — Körner oder lange Prismen. Schmelzp.: 157 bis 158°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzol.

Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetal $C_{10}H_{14}Cl_2O_6 = (CH_3O)_2.C_6Cl_2(OH)_2(OCH_3)_2 = (CH_3O)_2.C_6Cl_2O_2 + 2CH_3.OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von 10 g Chloranilsäurediphenyläther mit der Lösung von 2,5 g Natrium in 60 ccm Methylalkohol (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 600). Beim Behandeln von Chloranil mit 5—6 Mol. Natriummethylat oder von Chloranilsäure-α-Dimethyläther mit (2 Mol.) Natriummethylat (J., GR.). — Amorph. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien. Geht, bei 195° oder glatter durch Erwärmen mit verd. HCl, in Chloranilsäure-α-Dimethyläther über. — $Na_2.C_{10}H_{12}Cl_2O_6 + 2CH_3.OH$. Löslich in Wasser und Alkohol.

Dibenzoat $C_{24}H_{22}Cl_2O_8 = (CH_3O)_2.C_6Cl_2(O.CH_3O.C_7H_5O)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalze des Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetals, vertheilt in wenig Holzgeist, und Benzoylchlorid (J., GR., *Am.* 17, 643). — Tafeln und rhombische Krystalle (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 193°. Unlöslich in Ligroïn; schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig, leicht in $CHCl_3$. Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht das Oxyd $C_{22}H_{16}Cl_2O_7$.

Oxyd $C_{22}H_{16}Cl_2O_7$. *B.* Bei ½stündigem Kochen des Dibenzoates $C_{24}H_{22}Cl_2O_8$ (s. o.) mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,44) (JACKSON, GRINDLEY). — Prismen (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 205—206°. Sehr schwer löslich in Aether, schwer in Alkohol und CS_2, leicht in $CHCl_3$.

Diäthylhemiacetal $C_{12}H_{18}Cl_2O_6 = (CH_3O)_2.C_6Cl_2O_2 + 2C_2H_5.OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Chloranilsäure-α-Dimethyläther und Natriumäthylat (J., GR., *Am.* 17, 606). — Amorph. Unlöslich in Lösungsmitteln.

Diäthyläther $C_{10}H_{10}Cl_2O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6Cl_2O_2$. a. *α*-Derivat. *B.* Aus chloranilsaurem Silber und Aethyljodid (STENHOUSE). Entsteht, neben dem *β*-Diäthyläther, beim Kochen von Chloranil mit alkoholischer Kalilauge (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 40, 367). — Hellrothe, abgeplattete Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104—105°.

b. *β*-Derivat. *B.* Entsteht, wenn man 50 g Chloranil mit (1 l) Alkohol (von 99%) verreibt und, unter Eiskühlung, eine einprocentige alkoholische Kalilösung (2 Mol.) innerhalb 1½—2 Stunden eintröpfelt (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 39, 318; 40, 367). Man setzt dann 1½ l kochendes Wasser hinzu, filtrirt kochend und krystallisirt die sich ausscheidende Verbindung dreimal aus Alkohol und dann aus Alkohol + Benzol um. — Granatrothe Tafeln ((aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 97—98°. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit überschüssigem Kali entsteht chloranilsaures Kali. Wird von $SnCl_2$ und Salzsäure zu *β*-Dichlordiäthoxyhydrochinon reducirt. Beim Kochen mit Anilin entsteht Chloräthoxydianilinochinon $C_2H_5O.C_6ClO_2(NH.C_6H_5)_2$.

Dichlordiäthoxychinondiäthylhemiacetal $C_{14}H_{22}Cl_2O_6 = (C_2H_5O)_2.C_6Cl_2O_2 + 2C_2H_5.OH$. Analog dem Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetal (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 604). — Amorph. Schmilzt gegen 140—143°, dabei in Chloranilsäure-*α*-Diäthyläther übergehend. Unlöslich in Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien und beständig gegen Alkalien. Säuren bewirken sofort Umwandlung in Dichloranilsäurediäthyläther. Beim Behandeln des Silbersalzes mit C_2H_5J entsteht Dichlordiäthoxychinonteträthylacetal. — $Na_2.C_{14}H_{20}Cl_2O_6$. *D.* Man erwärmt kurze Zeit 40 g Dichlordiäthoxychinon mit der Lösung von 10 g Natrium in 150 ccm absol. Alkohol.

Dichlordiäthoxychinonteträthylacetal $C_{18}H_{30}Cl_2O_6 = (C_2H_5O)_2C_6Cl_2(OC_2H_5)_4$. B. Entsteht, neben Chloranilsäure-*α*-Aethyläther, aus dem Silbersalze des Dichlordiäthoxychinondiäthylhemiacetals (dargestellt aus dem Natriumsalz und $AgNO_3$) und C_2H_5J, in der Kälte (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 634). Man entfernt den Chloranilsäureäther durch eine verd. Lösung von Aetznatron in Alkohol (von 50%). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 101—102°. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Beständig gegen Alkalien. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,4) entsteht Chloranilsäure-*α*-Aethyläther.

Dichlordiäthoxychinondiäthylacetaldicarbonsäureester $C_{20}H_{30}Cl_2O_{10} = (C_2H_5O)_2.C_6Cl_2(OC_2H_5)_2(O.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Dichlordiäthoxychinondiäthylhemiacetals, vertheilt in absol. Alkohol, und Chlorameisensäureester (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 645). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Dichlordiäthoxychinondibenzoyldiäthylacetal $C_{28}H_{30}Cl_2O_8 = (C_2H_5O)_2.C_6Cl_2(O.C_2H_5O.C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g des Natriumsalzes des Dichlordiäthoxychinondiäthylhemiacetals, vertheilt in wenig Alkohol, mit 7,6 g Benzoylchlorid (J., GR., *Am.* 17, 637). — Kurze, dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Beständig gegen Alkalien. Wird von Zinkstaub und Eisessig nicht verändert. Beim Kochen mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,4) entsteht das Oxyd $C_{24}H_{20}Cl_2O_7$.

Oxyd $C_{24}H_{20}Cl_2O_7$. *B.* Bei ½stündigem Kochen des Dibenzoylderivates $C_{28}H_{30}Cl_2O_8$ (s. o.) mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,44) (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 639). Man fällt durch Wasser. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°: Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether. Beim Erhitzen mit konc. HCl entsteht eine bei 164° schmelzende Verbindung $C_{22}H_{16}Cl_2O_6$ (?).

Dichlordiisoamyloxychinon-Diisoamylacetal $C_{26}H_{46}Cl_2O_6$ =
$C_5H_{11}O.C(OH)$ — $C(OC_5H_{11}):CCl$
$CCl:(C_5H_{11}O)C.(C_5H_{11}O)C.OH$. *B.* Das Dinatriumsalz $Na_2.C_{26}H_{44}Cl_2O_6$ scheidet sich aus beim Vermischen von 4 g Dichlordiphenoxychinon mit der Lösung von 1 g Na in 25 ccm Fuselöl, (von der zunächst 15 ccm Fuselöl abdestillirt wurden) (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* 18, 7). Man fällt durch 50 ccm Alkohol. — Nadeln. Kaum löslich in Weingeist. Zersetzt sich an feuchter Luft und durch CO_2. Beim Erwärmen mit konc. HCl scheidet sich Dichlordioxychinondiisoamyläther aus.

2,5-Dichlor-3,6-Dioxychinon $(OH)_2.C_6Cl_2O_2$. **Diisoamyläther** $C_{16}H_{22}Cl_2O_4 = C_6Cl_2O_2(OC_5H_{11})_2$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes des Dichlordiisoamyloxychinon-Diisoamylacetals (s. o.) mit konc. HCl (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* 18, 9). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 53°. Wenig löslich in Alkohol.

Dibenzyläther $C_{20}H_{14}Cl_2O_2 = C_6Cl_2O_2(O.CH_2.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Eintragen von 2 g Dichlordiphenyloxychinon in ein Gemisch aus 0,5 g Natrium, gelöst in 4 ccm Benzylalkohol, und 150 g absol. Aether (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* 18, 12). Man behandelt den

gebildeten Niederschlag mit Wasser. — Orangefarbene Tafeln oder flache Prismen (aus Alkohol + Benzol). Schmelzp.: 142°. Unlöslich in Aether und Ligroïn.

Diphenyläther $C_{18}H_{10}Cl_2O_4 = O_2.C_6Cl_2(OC_6H_5)_2$. *D.* Man tröpfelt die wässerige Lösung von 12 g KOH und 25 g Phenol in ein Gemisch aus 25 g feinvertheiltem Chloranil und 50 ccm Wasser und erhitzt noch $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade (Jackson, Grindley. *Am.* 17, 504). — Rothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 243°. Unlöslich in Aether. CS_2 und Ligroïn; sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w. Beim Erwärmen mit Anilin auf 100° entsteht Dichlordianilinochinon. Mit Natriummethylat entsteht Dichlordimethoxychinondimethylhemiacetal. Liefert mit Natriumisoamylat das Natriumsalz des Dichlordiisoamyloxychinondiisoamylacetals $C_6Cl_2(OC_5H_{11})_4(ONa)_2$. Ebenso entsteht mit Natriumbenzylat $C_6H_5.CH_2.ONa$ die Verbindung $C_6Cl_2O_2(OC_7H_7)_2$. Beim Kochen mit Phenol, gelöst in Kalilauge, entsteht Tetraoxychinontetraphenyläther. Mit Natriummalonsäure entsteht das Natriumsalz des Dichlorchinondimalonsäureesters $C_{12}Cl_2Na_2O_{10}(C_2H_5)_4$.

Diacetat $C_{10}H_6Cl_2O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6Cl_2O_2$. *B.* Aus chloranilsaurem Silber (vertheilt in absol. Aether) und Acetylchlorid (Nef, *J. pr.* [2] 42, 170). — Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 182,5°. Unzersetzt flüchtig.

Chloranilaminsäure $C_6H_3Cl_2NO_3 + 3H_2O = C_6Cl_2O_2(NH_2).OH + 3H_2O$. *B.* Beim Auflösen von Chloranil in wässerigem Ammoniak entsteht chloranilaminsaures Ammoniak (Erdmann, *A.* 48, 321). — Die freie Säure wird aus dem Ammoniaksalz, durch Salzsäure, abgeschieden. Sie krystallisirt in schwarzen Nadeln, die, zerrieben, ein dunkelviolettes Pulver geben. Löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, in NH_3 und Chloranilsäure. — $NH_4.C_6H_2Cl_2NO_3 + 4H_2O$. Kleine, flache, kastanienbraune Nadeln. Löslich in Wasser mit Purpurfarbe. — $Ag.C_6H_2Cl_2NO_3$ (Laurent, *Berz. Jahresb.* 25, 849).

Tetrachlortetraoxychinhydron $C_{12}H_6Cl_4O_8 = (OH)_3.C_6Cl_2.O.O.C_6Cl_2(OH)_3$ (?). *B.* Entsteht bei der Einwirkung von wenig schwefliger Säure auf Chloranil (Graebe, *A.* 146, 36). $2C_6H_4O_2 + 6H_2O + SO_2 = C_{12}H_6Cl_4O_8 + 4HCl + H_2SO_4$. — Schwarze, feine Nadeln. Wird, durch Oxydationsmittel, in Chloranilsäure und, durch schweflige Säure, in Hydrochloranilsäure umgewandelt.

Bromanilsäure, 3,6-Dibrom-2,5-Dioxychinon $C_6H_2Br_2O_4 = (OH)_2.C_6Br_2O_2$. *B.* Beim Auflösen von Bromanil $C_6Br_4O_2$ in Kalilauge (Stenhouse, *A.* 91, 311). Beim Kochen von Dibromchinon oder Tribromchinon mit koncentrirter Natronlauge (Sarauw, *A.* 209, 115). I. $3C_6H_2Br_2O_2 + 2NaOH = Na.C_6Br_2O_4 + 2C_6H_4Br_2O_2$ (Dibromhydrochinon). II. $2C_6HBr_3O_2 + 2H_2O = C_6H_2Br_2O_4 + C_6HBr_3(OH)_2 + HBr$. Beim Eintragen von Bromwasser in eine erwärmte Lösung von dioxychinondicarbonsaurem Natrium in erwärmter, koncentrirter Bromwasserstoffsäure (Hantzsch, *B.* 20, 1303). Entsteht, neben Bromanil, beim Erhitzen von 1 Thl. 2,4,6-Tribromphenol mit 6 Thln. Pyroschwefelsäure auf 110 bis 115° (Salzmann, *B.* 20, 1997). — Röthliche, metallglänzende, monokline Schuppen. Krystallisirt aus Eisessig, mit 2 Mol. $C_2H_4O_2$, in gelblichen Nadeln, die an der Luft rasch die Essigsäure verlieren. 100 Thle. Wasser lösen bei 15,5° 0,145 Thle. und bei 99° 2,25 Thle. (Graebe, Weltner, *A.* 263, 35). Löslich in Wasser und Alkohol mit Purpurfarbe, in Aether mit gelber Farbe. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, in sehr feinen, rothgelben Schuppen. Brom erzeugt Tetrabromtetraketohexamethylen und dann Tribromtriketopentamethylen. Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von bromanilsaurem Kalium mit Brom entsteht zunächst Tribromtriketopentamethylen $C_5HBr_3O_3$ (?). Ein weiterer Zusatz von Brom (gelöst in Kali) erzeugt das Triketon $C_5HBr_3O_3$. Mit überschüssigem Bromwasser erhält man Perbromaceton C_3Br_6O (Hantzsch, Schniter, *B.* 20, 2040; 21, 2438; vgl. Stenhouse, *A. Spl.* 8, 21), Oxalsäure, Bromoform u. s. w. (Levy, Jedlicka, *A.* 249, 81). Beim Erhitzen mit PCl_5 (+ $POCl_3$) auf 190° entsteht quantitativ C_6Cl_6 (Gr., W.). PBr_5 (+ PBr_3) erzeugt bei 260° C_6Br_6. Mit einer verdünnten Lösung von $KHSO_3$ entsteht Dibromhydrochinonsulfonsäure, während eine konc. Lösung von $KHSO_3$ Thiochronsäure erzeugt. — $Na.C_6HBr_2O_4 + 5H_2O$. Glänzende, fast schwarze Prismen. Leicht löslich in Wasser (Landolt, *B.* 25, 852). — $Na_2.C_6Br_2O_4 + 4H_2O$. Glänzende, schwarze, trikline (Pope, *Soc.* 61, 582) Prismen (Sarauw). 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 2,95 Thle. wasserfreien Salzes (Graebe, Weltner). — $K_2.C_6Br_2O_4 + 2H_2O$. Tief braunrothe Nadeln; fast unlöslich in Alkohol (St.). 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 5,6 Thle. wasserfreien Salzes (Gr., W.).

Verbindungen mit chloranilsauren Salzen: Ling, *Soc.* 61, 574. — $Na_2.C_6Cl_2O_4 + 2Na_2.C_6Br_2O_4 + 12H_2O$. Fast schwarze, trikline (Pope, *Soc.* 61, 586) Prismen. — $K_2.C_6Cl_2O_4 + 2K_2.C_6Br_2O_4 + 6H_2O$. Dunkelrothe Nadeln.

Diphenyläther $C_{18}H_{10}Br_2O_4 = O_2.C_6Br_2(OC_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Bromanil mit einem Gemisch aus Natriumäthylat (enthaltend 0,3 g Natrium) und 3 g

Phenol (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 651). — Orangerothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 266—267°. Unlöslich in Aether und Ligroïn. Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol.

Dibromdimethoxychinondimethylhemiacetal $C_{10}H_{14}Br_2O_6 = (CH_3O)_2.C_6Br_2(OH)_2(OCH_3)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei kurzem Erwärmen von 1,4 g Bromanilsäurediphenyläther mit der Lösung von 0,3 g Natrium in absol. Alkohol (J., GR., *Am.* 17, 652). — Amorphes, unlösliches Pulver. Schmilzt bei 178—188° unter Zersetzung.

Amid $C_6H_4Br_2N_2O_2 = C_6Br_2O_2(NH_2)_2$. *B.* Aus Bromanil und alkoholischem Ammoniak (STENHOUSE). — Braunrothes Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Anilid $C_{18}H_{12}Br_2N_2O_2 = C_6Br_2O_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Beim Eingiefsen von Anilin in eine heifse Benzollösung von Bromanil (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 22). — Schwarze Krystalltafeln. Fast unlöslich in siedendem Alkohol.

Bromanilaminsäure $C_6Br_2O_2(NH_2).OH$. *B.* Aus Bromanil und wässerigem Ammoniak (STENHOUSE, *A.* 91, 313). — Fast schwarze Nadeln. — Das Ammoniaksalz bildet tief braunrothe Nadeln.

Bromanilsäurebromid $C_6H_2Br_4O_4$. *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von bromanilsaurem Kalium mit (1 Mol.) Bromwasser (HANTZSCH, *B.* 21, 2439). Man säuert mit HBr an und schüttelt mit Aether wiederholt aus. — Prismen. Schmelzp.: 184—186°. Sehr leicht löslich in Wasser; beim Verdunsten der wässerigen Lösung hinterbleibt Bromanilsäure. Alkalien bewirken sofort Zerlegung unter Bildung von Tribromtriketopentamethylen $C_5HBr_3O_3$. Dieser Körper entsteht auch beim Behandeln des Bromids mit Brom und Kalilauge. Ueberschüssiges Brom erzeugt Perbromaceton.

Chlorbromanilsäure, 6-Chlor-3-Brom-2,5-Dioxychinon $C_6H_2ClBrO_4 + H_2O = (OH)_2.C_6ClBrO_2 + H_2O$. *B.* Bei Behandeln von 2,5-Dichlor-3,6-Dibromchinon $C_6Cl_2Br_2O_2$ (KRAUSE, *B.* 12, 54), von 2,6-Dichlor-3,5-Dibromchinon (LEVY, *B.* 18, 2370), von Trichlorbromchinon (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 163) oder von Chlortribromchinon (LING, *Soc.* 51, 785) mit verdünnter Kalilauge. Beim Erwärmen von Hexaoxytrichlorbromtriketohexamethylen $C_6H_2Cl_3Br(OH)_6$ mit konc. Sodalösung (HANTZSCH, *B.* 22, 2829). Aus 6-Chlor-2,5-Dioxychinon und Bromwasser (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 40, 486). — Hellrothe, glimmerartige Blättchen (aus verdünnteren, wässerigen Lösungen), dunkelrothe Schüppchen (aus koncentrirteren). Die wasserfreie Säure sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Löst sich in Wasser mit dunkelrother Farbe; die Lösung wird durch Säuren gefällt. — $Na_2.C_6ClBrO_4 + 4H_2O$. Dunkle, trikline (POPE, *Soc.* 61, 584) Prismen. — $K_2.C_6ClBrO_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_6ClBrO_4$. Hellbrauner Niederschlag.

Verbindungen mit Chloranilaten und Bromanilaten: LING, BAKER, *Soc.* 61, 591. — $Na_2.C_6ClBrO_4 + 2Na_2.C_6Cl_2O_4 + 10\frac{1}{2}H_2O$. Schwarzrothe Prismen. — $Na_2.C_6ClBrO_4 + 2Na_2.C_6Br_2O_4 + 12H_2O$. Grofse, schwarzrothe Prismen. — $K_2.C_6ClBrO_4 + 2K_2.C_6Br_2O_4 + 6H_2O$. Flache, rothe Nadeln.

6-Chlor-3-Joddioxychinon $C_6H_2ClJO_4 = (OH)_2.C_6ClJ.O_2$. *B.* Beim Versetzen einer angesäuerten Lösung von 6-Chlor-2,5-Dioxychinon, mit einer Lösung der theoretischen Menge Jod in Natronlauge (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 40, 487). — Rothe, glänzende Nadeln mit bläulichem Flächenschimmer. Verpufft bei 275°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Beim Kochen mit verd. HCl erfolgt Spaltung in Chloranilsäure und Jod.

Nitrodioxychinon $C_6H_3NO_6 = (OH)_2.C_6H(NO_2).O_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Nitrodiiminoresorcin mit 10—15 Thln. Kalilauge (von 10%) (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 22, 1661). — Goldgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $K_2.C_6HNO_6$. Orangegelbe Nadeln.

3,6-Dinitro-2,5-Dioxychinon, Nitranilsäure $C_6H_2N_2O_8 = (OH)_2.C_6(NO_2)_2O_2$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine mit Eis abgekühlte, ätherische Lösung von Hydrochinon, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Wasser (NIETZKI, *A.* 215, 138). Beim Behandeln von Hydrochinondicarbonsäure mit rauchender Salpetersäure (HERRMANN, *A.* 211, 342). Beim Eintragen von 1 Thl. Dinitrohydrochinon in ein, durch Eis gekühltes, Gemisch aus 3 Thln. stärkster Salpetersäure und 6 Thln. Eisessig (NIETZKI). Man löst bei etwa 10° 1 Thl. Hydrochinondiacetat in 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48 bis 1,50), kühlt auf —8° ab und giefst 6 Thle. vorher auf —8° abgekühltes Vitriolöl hinzu. Man läfst einige Stunden bei —3 bis 0° stehen und giefst dann das Gemisch auf 12—15 Thle zerstofsenes Eis. Man filtrirt den Niederschlag rasch auf einem Faltenfilter ab und löst ihn in Kalilauge (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 499). Nach 12 Stunden filtrirt man das nitranilsaure Kalium ab und krystallisirt es aus kalihaltigem, heifsem Wasser um (NIETZKI, *B.* 16, 2093). Beim Erwärmen von Dinitrodiaminochinon mit verdünnter Kalilauge

(N., *B.* 20, 2116). $C_6[O.NH_2.NO_2.O.NH_2.NO_2] + 2H_2O = C_6H_2N_2O_8 + 2NH_3$. Beim Eintragen des sauren Natriumsalzes der Dioxychinonterephtalsäure in rauchende Salpetersäure (HANTZSCH, *B.* 19, 2399). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Dioxychinonterephtalsäure (LEVY, *B.* 19, 2385). Beim Erwärmen von 10 g (mit Alkohol durchfeuchtetem) Chloranil mit einer konz. Lösung von 20 g $NaNO_2$ (NEF, *B.* 20, 2028). Man erwärmt schliefslich 4—6 Stunden lang auf dem Wasserbade (NEF, *Am.* 11, 17). 10 g des fein gepulverten Natriumsalzes (bei 150° getrocknet) werden mit 40 ccm eiskalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) übergossen, nach einigen Stunden mit dem gleichen Vol. Eiswasser versetzt und abgesogen. Die freie Säure löst man in möglichst wenig Wasser und fällt die Lösung durch die Hälfte des Volumens an konc. HNO_3 bei 0° (NEF). — Krystallisirt in centimeterlangen, goldgelben Tafeln (im Vakuum). Elektrisches Leitungsvermögen: BARTH, *B.* 25, 837. Schmilzt im Krystallwasser, etwas über 100°; die wasserfreie Säure verpufft bei 170°, ohne vorher zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung zersetzt sich, bei längerem Stehen, unter Bildung von HCN und Oxalsäure. Chlor erzeugt Chlorpikrin und Oxalsäure. Brom zerlegt das Natriumsalz unter Bildung von Brompikrin und Oxalsäure. Wird von salzsaurer Zinnchlorürlösung erst in Nitroaminotetraoxybenzol und dann in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das mit Eisenchlorid Diiminodioxychinon liefert. Starke Säure; die Salze sind meist sehr schwer löslich. Die freie Säure bewirkt in Chlorbaryum-, Chlorcalciumlösung u. s. w. sofort krystallinische Niederschläge. Das Silbersalz wird bei 130° von Methyljodid nicht angegriffen.

$(NH_4)_2.C_6N_2O_8$. Ziemlich schwer lösliche Blättchen (N.). — Hydroxylaminsalz $(NH_3O)_2.C_6H_2N_2O_8$. Lange, dunkelgelbe Tafeln (NEF, *Am.* 11, 21). Explodirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $Na_2.\bar{A}$ (140°). Dunkelrothe, monokline (MUTHMANN, *B.* 20, 2029) Krystalle (NEF). — $K_2.\bar{A}$. Hellgelbe Nadeln mit blauem Flächenschimmer. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem (N.). — Das Baryumsalz bildet kleine, goldgelbe Blättchen. Unlöslich in Wasser (N.).

Diaminodioxychinon $(NH_2)_2C_6(OH)_2.O_2$ s. Bd. II, S. 1033.

Diiminodioxychinon $(OH)_2.C_6O_2(NH)_2$ s. Bd. II, S. 1033.

Dichinoylimid $O_2.C_6(NH)_2O_2$ s. Bd. II, S. 1033.

Chloranilinodioxychinonäthyläther $C_{14}H_{12}ClNO_4 = C_6[C_2H_5O.OH.O.Cl.NH(C_6H_5).O]$ oder $C_6[C_2H_5O.NH(C_6H_5).O.Cl.OH.O]$. *B.* Man dampft eine, mit überschüssigem Anilin versetzte, alkoholische Lösung von Chlor-1,2,4-Trioxychinonäthyläther bis zur beginnenden Grünfärbung ein (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 43, 266). Man säuert die mit Wasser verdünnte Lösung mit HCl an, filtrirt und extrahirt den Niederschlag mit ganz verd. Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung fällt man durch verd. Schwefelsäure. — Stahlblaue Nadeln. Schmilzt gegen 180°, unter totaler Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Nitroaminodioxychinon $C_6H_4N_2O_6 = (OH)_2.C_6(NO_2)(NH_2).O_2$ s. Bd. II, S. 1032.

Diazonitrodioxychinon $C_6H_3N_3O_7 = (OH)_2.C_6(NO_2).(N_2.OH).O_2$ (?) s. Bd. II, S. 1033.

Chlordioxychinonsulfonsäure $C_6Cl(OH)_2(SO_3H)O_2$ s. Bd. II, S. 952.

Dioxychinondisulfonsäure $C_6(OH)_2(SO_3H)_2O_2$ s. Bd. II, S. 953.

Trioxychinon $C_6H_4O_5 = (OH)_3.C_6HO_2$. *B.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von salzsaurem Aminodiiminoresorcin mit Salzsäure (von 8—10%) auf 140—150° (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2040). $(OH)_2.C_6H(NH_2)(NH)_2 + 3H_2O = C_6H_4O_5 + 3NH_3$. — Dunkle, messingglänzende Schuppen oder amorphes, fast schwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, Benzol, Ligroïn; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Eisessig. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit brauner Farbe. Verkohlt beim Erhitzen und beim Behandeln mit PCl_5. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Metallsalzen dunkle Fällungen. — $Ba_3(C_6HO_5)_2$ (bei 120°). Dunkelblauschwarzer, flockiger Niederschlag, etwas löslich in siedendem Wasser. — $Pb_3(C_6HO_5)_2$. Unlöslich in kochendem Wasser. — $Ag_3.C_6HO_5$. Schwarzbrauner, flockiger Niederschlag. Nimmt, nach dem Trocknen, einen Stich ins Grüne und messinggelben Reflex an.

Triacetat $C_{12}H_{10}O_8 = C_6HO_2(C_2H_3O_2)_3$. *B.* Aus Trioxychinon und Acetylchlorid (MERZ, ZETTER). — Kleine Schüppchen (aus heifsem Eisessig). Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol.

Tribenzoat $C_{27}H_{16}O_8 = C_6HO_2(C_7H_5O_2)_3$. Braune Flocken, unlöslich in Alkohol (M., Z.).

6-Chlortrioxychinon-3-Aethyläther $C_8H_7ClO_5 = (OH)_2.C_6Cl(OC_2H_5)O_2$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von β-Dichlordioxychinondiäthyläther in verd. Alkohol mit überschüssigem Kali kurze Zeit zum Sieden und fällt dann mit HCl (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 43, 265). — Chokoladenbraune Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 168—170°. Sublimirt

in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol. Anilin erzeugt, in der Wärme, Chloranilinodioxychinonäthyläther.

Bromtrioxychinon $C_6H_3BrO_5 = (OH)_3.C_6BrO_2$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine Lösung von Trioxychinon in Eisessig (MERZ, ZETTER). — Braune, körnige oder pulverige Massen. Schwer löslich in Alkohol; löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. — $Pb_3(C_6BrO_5)_2$ (bei 120°). Schwarzbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $Ag_3.C_6BrO_5$. Brauner Niederschlag.

Tetraoxychinon $C_6H_4O_6 = (OH)_4.C_6.O_2$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich ab beim (nicht zu langen) Einleiten von Luft durch eine Lösung von Hexaoxybenzol in Soda (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 507, 1837). Entsteht auch beim Stehen einer wässerigen Lösung von Hexaoxybenzol an der Luft (LERCH, *A.* 124, 28). Beim Kochen von 1 Thl. Inosit mit 4—5 Thln. koncentrirter Salpetersäure (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 12, 112). — Blauschwarze Krystalle. Unschmelzbar. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol und in heifsem Wasser. Oxydirt sich, in Gegenwart von 4 Mol. Kali (aber **nicht** bei blos 2 Mol.) zu Dioxydichinoyl. — Starke zweibasische Säure. — Das Salz $Na_2.C_6H_2O_6$ bildet fast schwarze, metallgrün glänzende Nadeln. Löst sich schwer in Wasser mit dunkelgelber Farbe, kann aber aus Wasser nicht umkrystallisirt werden. Wird durch Erhitzen mit Acetylchlorid und Zink in das Hexacetat $C_6(C_2H_3O_2)_6$ umgewandelt. Geht, beim Behandeln mit Salpetersäure, in Trichinoyl über. Liefert mit $BaCl_2$ einen dunkelrothen Niederschlag $Ba.C_6H_2O_6$ (bei 100°), der sich weder in Essigsäure, noch in verdünnter Salzsäure löst. Geht durch Abdampfen, an der Luft, mit Kalilauge in Krokonsäure und Oxalsäure über. Liefert mit Anilin das Rhodizonanilid $(OH)_2.C_6O_3.N(C_6H_5) + C_6H_5.NH_2$.

Diphenyläther, Diphenoxyanilsäure $C_{18}H_{12}O_6 = (OH)_2.C_6O_2.(OC_6H_5)_2$. *B.* Bei 2stündigem Kochen des Tetraphenyläthers (s. u.) mit Natronlauge (1 Thl. NaOH, 4 Thle. H_2O) (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 647). — Dunkelröthlichbraune, glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 276°. Unlöslich in Aether, Benzol, CS_2 und Ligroïn. Schwer löslich in Alkohol und in heifsem $CHCl_3$.

Dimethyldiphenyläther $C_{20}H_{16}O_6 = (CH_3O)_2.C_6O_2(OC_6H_5)_2$. *B.* Beim Stehen des Tetraphenyläthers mit Natriummethylat (J., GR.). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 171°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether und CS_2.

Diäthyldiphenyläther $C_{22}H_{20}O_6 = (C_2H_5O)_2.C_6O_2(OC_6H_5)_2$. Lange, orangegelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128° (J., GR.). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol.

Tetraphenyläther $C_{30}H_{20}O_6 = C_6O_2(OC_6H_5)_4$. *B.* Bei ½stündigem Kochen von 10 g Chloranilsäurediphenyläther mit einem Gemisch aus 12 g Phenol, 4 g KOH und 150 g Wasser (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* 17, 646). — Rothe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 229—230°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, schwer löslich in CS_2. Beständig gegen Säuren. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht der Diphenyläther, aber mit Natriummethylat der Dimethyldiphenyläther. Wird, von Zinkstaub und Eisessig, zu Tetraphenoxyhydrochinon reducirt.

Diacetylderivat $C_{10}H_8O_8 = (C_2H_3O_2)_2C_6O_2(OH)_2$. *B.* Aus Tetraoxychinon und Acetylchlorid bei 100° (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* 20, 3152). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 205°. Wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit rothvioletter Farbe. Verbindet sich mit 3,4-Toluylendiamin.

Tetrabenzoat $C_{34}H_{20}O_{10} = C_6O_2(C_7H_5O_2)_4$. *B.* Aus Tetraoxychinon und Benzoylchlorid (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 12, 115; NIETZKI, KEHRMANN, *B.* 20, 3152). — Hellgelbe Tafeln (aus Benzoylchlorid). Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird durch Alkalien verseift. Verbindet sich nicht mit o-Diaminen.

Tetraoxychinonanilid $C_{12}H_9NO_5 = (OH)_4.C_6O.N.C_6H_5$ (O:N = 1:4). *B.* Man versetzt eine Lösung von Hexaoxybenzol in verdünntem Alkohol mit Anilin und lässt an der Luft stehen (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1854). — Kleine, karminrothe, goldglänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in neutralen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalien unter Zersetzung.

Rhodizonanilid $C_{18}H_{14}N_2O_5 = (OH)_2.C_6O_3.N(C_6H_5) + C_6H_5.NH_2$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von Anilin auf Tetraoxychinon (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1855). — Rothe Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer.

1,2-Dioxydichinoyl, Rhodizonsäure $C_6H_2O_6 = \begin{matrix} CO.CO.C.OH \\ \vdots \\ CO.CO.C.OH \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Kohlenoxydkalium $C_6O_6.K_6$ (daher auch der schwarzen Masse, welche bei

der Kaliumbereitung gewonnen wird) mit verdünntem Weingeist (HELLER, *A.* 24, 1; 34, 232; 124, 32; WILL, *A.* 118, 189). Beim Erwärmen von Trichinoyl mit wässeriger, schwefliger Säure auf 40—50° (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 513; vgl. LERCH, *A.* 124, 31). Beim Sättigen der Lösung mit Soda scheidet sich das Salz $Na_2.C_6O_6$ ab. Dasselbe entsteht auch in kleiner Menge, beim Auflösen des Trichinoyls in verdünnter Sodalösung. — Das freie Dioxydichinoyl bildet farblose Krystalle, ist aber äuſserst leicht zersetzlich. Wird von Chlor oder verdünnter Salpetersäure zu Leukonsäure $C_5H_8O_9$ oxydirt. Beim Abdampfen mit Soda, an der Luft, entsteht Krokonsäure. Verbindet sich mit 3,4-Toluylendiamin zu $C_7H_6N_2.C_6O_2(OH)_2$. Die intensiv rothgelb gefärbte wässerige Lösung eines rhodizonsauren Alkalis wird durch überschüssige Kali- oder Natronlauge gelb gefärbt, durch Bildung von Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5$. — $Na_2.C_6O_6$. Ziemlich lange, violette Nadeln (aus koncentrirten, wässerigen Lösungen). Wandelt sich, beim längeren Stehen in der Mutterlauge, in kleine, kantharidenglänzende Oktaëder um (N., B., *B.* 18, 1840). Löst sich ziemlich reichlich in Wasser mit orangegelber Farbe, wenig in Sodalösung, gar nicht in Alkohol. Wird durch Salpetersäure zu Trichinoyl oxydirt. Giebt mit $BaCl_2$ einen zinnoberrothen, in verdünnter HCl unlöslichen Niederschlag. — $K_2.C_6O_6$. Kleine, graphitglänzende Nadeln (N., B.).

Rhodizonsaures Anilin $C_6H_2O_6.2C_6H_7N$. Niederschlag, aus feinen, rothen Nadeln bestehend (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* 21, 1855).

Verbindung $K_2.C_6O_6$. *B.* Man vermischt 1 Mol. Chinon oder Hydrochinon, gelöst in absol. Alkohol, mit der Lösung von 3 Mol. KOH in Alkolol und leitet über das Produkt 8—10 Stunden lang bei 75° Sauerstoff (ASTRE, *Bl.* [3] 15, 460). — Schwarz, krystallinisch. Wasser bewirkt Spaltung in KHO und das schwarze Salz $K.C_6HO_6$ das, aus der Lösung, durch Alkohol gefällt werden kann. Dieses Salz entsteht auch beim Einleiten von Sauerstoff bei 80° in eine Lösung von Chinon in (1 Mol.) verd. Kalilauge.

Trichinoyl $C_6H_{16}O_{14} = C_6O_6 + 8H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Hexaoxybenzol, Tetraoxychinon oder Rhodizonsäure mit Chlor oder mit Salpetersäure (LERCH, *A.* 124, 34). Beim Behandeln von Diaminophentetrol(1,2,4,5), Diiminodioxychinon oder Hexaoxybenzol mit mäſsig konc. Salpetersäure (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 504, 1842). — *D.* Man trägt allmählich 1 Thl. salzsaures Diaminophentetrol in 3 Thle. eiskalte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) ein, giebt dann ein gleiches Volumen Wasser und, nach einiger Zeit, Aetheralkohol hinzu. Der erhaltene Niederschlag wird mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und aus verd. Salpetersäure bei 50° umkrystallisirt. — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt, unter Abgabe von CO_2, gegen 95°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Scheidet aus HJ Jod ab. Wird von salzsaurem Zinnchlorür in Hexaoxybenzol umgewandelt. Mit SO_2 entsteht Dioxydichinoyl $C_6H_2O_6$. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Krokonsäure.

2. Toluchinon(2,5) $C_7H_6O_2 = CH_3.C_6H_3.O_2$. *B.* Beim Kochen von 2,5-Toluylendiamin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (NIETZKI, *B.* 10, 833) oder von salzsaurem o-Toluidin mit Eisenchloridlösung (LADENBURG, *B.* 10, 1128). Beim Kochen von rohem Kresol mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 23, 425). Bei der Oxydation von 1,3-4-Xylidin mit CrO_3 (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1151). — *D.* Man leitet Wasserdampf durch ein frisch bereitetes Gemenge aus 40 g o-Toluidin, 140 g gepulvertem Braunstein, 160 g Vitriolöl und 480 g Wasser (CLARK, *Am.* 14, 565; vgl. SCHNITER, *B.* 20, 2283; NIETZKI, *A.* 215, 158). — Goldgelbe, sehr flüchtige Blättchen. Schmelzp.: 68—69°. Riecht chlorartig. Sublimirt in kurzen, rhombischen Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, äuſserst leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien braunroth gefärbt. Wird, durch schweflige Säure, zu Hydrotoluchinon reducirt. Wird von Schwefelsäure (von 50%) in Isotoluchinon umgewandelt. Beim Vermischen mit Acetessigsäureester und $ZnCl_2$ (gelöst in Aceton) entstehen Oxydimethylisocumarilsäureester $C_{11}H_9O_4.C_2H_5$ und Trimethylbenzodifurandimethylsäureester $C_{15}H_{12}O_6(C_2H_5)_2$.

Dichlorid $C_7H_6O_2Cl_2 = \begin{matrix} CH_3.C\,.\,CO\,.\,CHCl \\ \dot{C}H.CO.\dot{C}HCl \end{matrix}$. *B.* Wie Chinonchlorid $C_6H_4O_2Cl_2$ (CLARK, *Am.* 14, 567). — Krystallinisch. Schmelzp.: 135—136°. Sublimirt unzersetzt. Beim Kochen mit wässerigem Alkohol entstehen 3- und 4-Chlortoluchinon.

Dibromid $C_7H_6O_2Br_2 = \begin{matrix} CH_3.C\,.\,CO.CHBr \\ \dot{C}H.CO.\dot{C}HBr \end{matrix}$. Flache Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 61—62° (CLARK),

Toluchinhydron. *B.* Durch Vermischen der wässerigen Lösungen von Toluchinon und Hydrotoluchinon (NIETZKI). — Stahlblaue Nadeln. Schmelzp.: 52°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Toluchinonchlorimid $C_7H_6ClNO = CH_3.C_6H_3\langle{}^{NCl}_{O}$. *B.* Beim Versetzen von salzsaurem 5-Amino-o-Kresol (OH = 2) mit Chlorkalklösung (Hirsch, *B.* 18, 1514). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 87—88°. Verflüchtigt sich (nicht ganz unzersetzt) mit Wasserdämpfen.

Methylchinonchlorimid $C_7H_6ClNO = CH_3.C_6H_3\langle{}^{NCl}_{O}$. *B.* Man lässt eine 2procentige wässerige Lösung von 6-Amino-m-Kresol rasch in konc. Chlorkalklösung fliefsen (Städel, Kolb, *A.* 259, 218). — Goldgelbe Säulchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Verpufft in höherer Temperatur. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

Identisch mit obigem (?).

Toluchinondimethylanilimid, Kresolindophenol $C_{15}H_{16}N_2O = O.C_6H_3(CH_3):N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. a. 5-Derivat (N = 5). *B.* Beim Behandeln eines Gemenges aus p-Aminodimethylanilin und o-Kresol mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure (Bayrac, *Bl.* [3] 11, 1133). — Tafeln mit grünem Reflex. Schmelzp.: 123°.

b. 2-Derivat. *B.* Aus p-Aminodimethylanilin, m-Kresol, $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure (Bayrac, *Bl.* [3] 11, 1133). — Goldgelbe Prismen. Schmelzp.: 117—118°.

Toluchinondi-p-Tolylimid $CH_3.C_6H_3(:N.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Man versetzt ein heifse alkoholische Lösung von Di-p-Tolyl-2,5-Toluylendiamin allmählich mit einer konc. ammoniakalischen Kupfernitratlösung (Green, *B.* 26, 2781). — Orangerothe, prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 145—146°. Die Lösung in Vitriolöl ist leuchtend blau.

Chlortoluchinon $C_7H_5ClO_2 = CH_3.C_6H_2ClO_2$. a. 3-Chlortoluchinon, α-Derivat. *B.* Beim Behandeln von Dichlor-o-Kresol (erhalten durch Einleiten von Chlor in o-Kresol) mit wässerigem, verdünntem Chromsäuregemisch (Claus, Schweitzer, *B.* 19, 928). Durch Oxydation von Chlorbrom-o-Kresol mit Chromsäure und Eisessig (Claus, Jackson, *J. pr.* [2] 38, 328). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 90°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

b. β-Derivat. *B.* Durch Oxydation von β-Chlorhydrotoluchinon (Schmelzp.: 175°) (Schniter, *B.* 20, 2286). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dichlortoluchinon $C_7H_4Cl_2O_2 = CH_3.C_6HCl_2O_2$. a. o-Derivat. *B.* Beim Behandeln von o-Kresol mit Salzsäure und Kaliumchlorat (Southwarth, *A.* 168, 274). — Wurde nur mit Trichlortoluchinon gemengt erhalten. Von schwefliger Säure wird es in Dichlorhydrotoluchinon (Schmelzp: 119—121°) übergeführt.

b. m-Derivat. *B.* Beim Behandeln von m-Kresol mit Salzsäure und Kaliumchlorat. (Aus p-Kresol kann, auf diese Weise, kein gechlortes Toluchinon erhalten werden) (Southwarth). — *D.* Man verfährt wie bei der Darstelluug von Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$ und reinigt das Dichlortoluchinon durch Destillation mit Wasserdämpfen. — Gelbe, durchsichtige Tafeln (aus Alkohol). Sublimirt, beim Erhitzen, unter theilweiser Zersetzung. Wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem und in Aether. Löst sich in Natron unter Zersetzung. Wird von schwefliger Säure leicht in Dichlorhydrotoluchinon übergeführt.

3,4,6-Trichlortoluchinon $C_7H_3Cl_3O_2 = CH_3.C_6Cl_3O_2$. *B.* Beim Behandeln von [im rohen Steinkohlentheerkresol (Borgmann, *A.* 152, 248) enthaltenen] o-Kresol mit Salzsäure und Kaliumchlorat (Southwarth, *A.* 168, 273). Beim Chloriren einer Lösung von m-Kresol in $CHCl_3$, in Gegenwart von Eisen (Claus, Hirsch, *J. pr.* [2] 39, 59). Bei der Oxydation von Dichlor-o-Kresol mit CrO_3 und Eisessig (Claus, Riemann, *B.* 16, 1602). Beim Kochen von Trichlor-2,5-Toluylendiamin mit verdünntem Chromsäuregemisch (Seelig, *A.* 237, 145). Beim Erwärmen von o-Toluidin-p-Sulfonsäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (Hayduck, *A.* 172, 209). — *D.* Man trägt, unter Umschütteln, während 1 Stunde, bei 35°, 190 g trocknes, gepulvertes $Na_2Cr_2O_7$ in die mit 700 ccm roher, konc. Salzsäure versetzte Lösung von 20 g o-Toluidin in verd. Salzsäure ein, erwärmt, nach 2stündigem Stehen, $^1/_2$ Stunde lang auf 100°, versetzt dann mit 1 l Wasser und filtrirt. Der abgesaugte Niederschlag wird mit wenig konc. HCl 1 Stunde lang auf 100° erwärmt. Dann versetzt man mit Wasser und erwärmt den abfiltrirten Niederschlag mit verd. HCl und (einigen Grammen) $Na_2Cr_2O_7$ $^1/_2$ Stunde lang auf 100°. Schliefslich wird das ausgeschiedene Trichlortoluchinon erst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt (Elbs, Brunschweiler, *J. pr.* [2] 52, 559). Darstellung aus o-Kresol: Knapp, Schultz, *A.* 210, 176; Borgmann. — Gelbe Blätter. Schmilzt, unter Bräunung, bei 232° (Hayduck). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem, leicht in Aether und Chloroform. Kochendes Wasser löst nur spurenweise.

Liefert mit Kali Methylchlorchinonsäure $CH_3.C_6Cl(OH)_2O_2$. Mit KNO_2 entsteht p-Nitro-p-Dioxytoluchinon. Löst sich in koncentrirter Kaliumdisulfitlösung unter Bildung von Chlorhydrotoluchinondisulfonsäuresalz $C_7H_3Cl(OH)_2(SO_3K)_2$.

Tetrachlortoluchinon $C_7H_2Cl_4O_2 = CH_2Cl.C_6Cl_3.O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Buchenholzkreosot (Siedep.: 199—203°) mit Salzsäure und Kaliumchlorat (GORUP, *A.* 143, 159; BRAEUNINGER, *A.* 185, 352). — Goldglänzende Schuppen. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser und kaltem Chloroform, wenig löslich in kaltem Alkohol. Wird von schwefliger Säure zu Tetrachlorhydrotoluchinon reducirt. Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge wird Dichlordioxytoluchinonsalz $C_7H_2Cl_2O_4.K_2$ gebildet.

Bromtoluchinon $C_7H_5BrO_2 = CH_3.C_6H_2Br.O_2$. a. (α) 3-Bromtoluchinon. *B.* Bei der Oxydation von Dibrom-o-Kresol oder Brom-o-Kresolsulfonsäure, in eisessigsaurer Lösung, durch Chromsäure (CLAUS, JACKSON, *J. pr.* [2] 38, 326). — Gelbe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 93°. Sublimirt in langen Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

b. 4-Bromtoluchinon. *B.* Bei der Oxydation von β-Bromhydrotoluchinon (Schmelzpunkt: 160°) (SCHNITER, *B.* 20, 2286). Beim Destilliren von 4-Brom-6-Aminokresol(3) oder 4-Brom-5-Aminokresol(2) mit Eisenchloridlösung (GATTERMANN, *B.* 27, 1931). — Gelbe Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 106°.

Dibromtoluchinon $C_7H_4Br_2O_2 = CH_3.C_6HBr_2O_2$. a. α-Derivat. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Toluchinon mit Brom (CANZONERI, SPICA, *G.* 12, 473). — Gelbe Nadeln (aus wässeriger Essigsäure). Schmelzp.: 85°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol.

b. 4,6-Derivat. *B.* Bei der Oxydation einer Lösung von Tribrom-m-Kresol in Essigsäure (von 50%) mit Chromsäure oder mit HNO_3 (CLAUS, HIRSCH, *J. pr.* [2] 39, 60). Bei der Oxydation der 2,4-Dibrom-m-Kresol-6-Sulfonsäure mit Chromsäure (und Schwefelsäure) (CLAUS, DREHER, *J. pr.* [2] 39, 370). — Glänzende, goldgelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 115°. Sublimirt schon von 80° an. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Tribromtoluchinon $C_7H_3Br_3O_2 = CH_3.C_6Br_3O_2$. *B.* Durch Versetzen von Toluchinon mit Bromwasser (CANZONERI, SPICA, *G.* 12, 470). Beim Behandeln von käuflichem Kresol mit einem Gemenge aus MnO_2, H_2SO_4 und KBr (C., SP.). — Goldgelbe, kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235—236°. Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Aether und Benzol, sehr wenig in kaltem Alkohol. Wird von SO_2 zu Tribromhydrotoluchinon reducirt. Liefert mit verdünnter Kalilauge Dibromoxytoluchinon.

Chlorbromtoluchinon $C_7H_4ClBrO = CH_3.C_6HClBr.O_2$. a. α-Derivat. *B.* Beim Oxydiren von α-Chlorbromhydrotoluchinon (Schmelzp.: 123°) (SCHNITER, *B.* 20, 2287). — Derbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—111°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

b. β-Derivat. *B.* Bei der Oxydation von β-Chlorbromhydrotoluchinon (Schmelzp.: 120—121°) (SCHNITER, *B.* 20, 2287). — Glänzende gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 150°.

3-Jodtoluchinon $C_7H_5JO_2 = CH_3.C_6H_2JO_2$. *B.* Beim Versetzen einer schwefelsauren Lösung von 3-Jod-o-Kresolsulfonsäure(5) mit CrO_3 (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 37, 340). — Sublimirt, unter partieller Zersetzung, in langen, glänzenden, goldrothen Nadeln. Schmelzp.: 116—117° (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 39, 398). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Mit Wasserdämpfen, unter theilweiser Zersetzung, flüchtig.

3-Jodtoluchinon-5-Oxim $C_7H_6JNO_2 = CH_3.C_6H_2J(O.N.OH)$. *B.* Aus 3-Jodtoluchinon und überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 39, 399). — Goldgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 156°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von konc. Salpetersäure zu Dinitro-o-Kresol oxydirt.

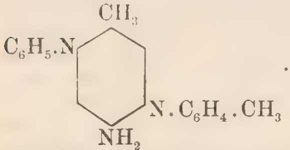
4,6-Dijodtoluchinon $C_7H_4J_2O_2 = CH_3.C_6HJ_2.O_2$. *B.* Bei der Oxydation einer schwefelsauren Lösung von 2,4-Dijod-m-Kresolsulfonsäure(6) mit wenig überschüssiger Chromsäure (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 39, 401). Man schüttelt mit Aether aus. — Granatrothe Blätter (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 112—113°. Sublimirt unter partieller Zersetzung. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von kalter, konc. HNO_3 zu Trinitro-m-Kresol oxydirt.

Nitrotoluchinon $C_7H_5NO_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)O_2$. *B.* Beim Behandeln der o-Nitrotoluol-(?)Verbindung $C_7H_5(NO_2).2CrO_2Cl$ mit Wasser (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 275). — Hellbraune, glänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 237°. Sublimirbar.

Ist p-Nitrobenzoësäure (?).

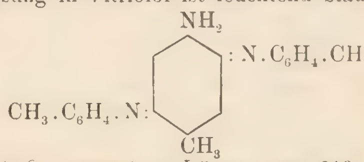
Aminotoluchinon-p-Tolylimid $C_{14}H_{14}N_2O = CH_3[1].C_6H_2(NH_2)[4] \begin{smallmatrix} O[5] \\ N[2] \end{smallmatrix} . C_6H_4.CH_3$. *B.* Man lässt eine Lösung von 4 g Aminotoluchinondi-p-Tolylimid in 80 ccm Alkohol und 5 ccm HCl 15 Minuten lang bei 25° stehen, gieſst die Lösung in Wasser und fällt die Base durch Natriumacetat (GREEN, *B.* 26, 2775; vgl. Rostoluidin VON BARSILOWSKY, *Ж.* 19, 146; KLINGER, PITSCHKE, *B.* 17, 2442). — Kleine, röthlichbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 143—145°. Leicht löslich in Alkohol mit orangegelber Farbe. HCl spaltet, bei längerem Kochen, p-Toluidin ab.

4-Aminotoluchinon-2-Phenylimid-5-Tolylimid $C_{20}H_{19}N_3$ =



. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von CrO_3 in Eisessig in eine Lösung von o-Aminoditolylamin und Anilin in Eisessig (GREEN, *B.* 26, 2781). — Dunkelrothe Platten aus (Xylol). Schmelzp.: 204°. Die Lösung in Vitriolöl ist leuchtend blau.

Aminotoluchinondi-p-Tolylimid $C_{21}H_{21}N_3$ =



B. Bei 2—3 stündigem Stehen einer, mit 360 g $K_2Cr_2O_7$ versetzten, Lösung von 212 g p-Toluidin und 400 g H_2SO_4 in 40 l Wasser von 5° (BARSILOWSKY, *A.* 207, 102; PERKIN, *Soc.* 37, 546; KLINGER, PITSCHKE, *B.* 17, 2440; GREEN, *B.* 26, 2774). Man löst das Rohprodukt in kaltem Eisessig, verdünnt die Lösung mit Wasser, filtrirt und übersättigt das Filtrat mit Soda. Den entstandenen Niederschlag kocht man mit Alkohol aus und krystallisirt ihn dann aus Xylol um. Bei der Oxydation von p-Tolidin $NH_2.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).NH_2$ (BARSILOWSKY, *Ж.* 19, 141). Bei allmählichem Versetzen einer gekühlten Lösung von 9 g o-Amino-mp-Ditolylamin $CH_3[1].C_6H_3(NH_2)[4].NH[3].C_6H_4.CH_3$ und 5 g p-Toluidin in 50 ccm Eisessig mit einer Lösung von 6 g CrO_3 in 50 ccm Eisessig (GREEN, *B.* 26, 2780). — Dunkelrothe Platten (aus Xylol). Schmelzp.: 227°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol u. s. w. Löst sich in Vitriolöl mit grünlichblauer Farbe; beim Erhitzen schlägt die Farbe in Bordeauxroth um, während zugleich p-Toluidin abgespalten wird. Zerfällt, beim Stehen mit alkoholischer HCl, in p-Toluidin und Aminotoluchinon-p-Tolylimid $C_{14}H_{14}N_2O$. Bei der Reduktion mit Schwefelammonium entsteht Di-p-Tolyltriaminotoluol $C_{21}H_{23}N_3$. Wird von Sn + HCl in p-Toluidin und p-Leukotoluidin gespalten. — $C_{21}H_{21}N_3.HCl$ (?). Violette Schuppen (KL., P.).

Anilinotoluchinon $C_{13}H_{11}NO_2 = CH_3.C_6H_2O_2.NH(C_6H_5)$. a. *α*-Derivat. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben dem Di- und Trianilid, bei der Einwirkung von Anilin auf eine alkoholische Lösung von Toluchinon (HAGEN, ZINCKE, *B.* 16, 1559). — Rothe, glänzende Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Indifferent. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

b. 4- oder 6-Anilinotoluchinon. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 4-Anilino-5-Aminokresol(2)-Aethyläther in verd. HCl mit verd. $FeCl_3$-Lösung (JACOBSON, *A.* 287, 151). — Violettrothe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in Aether. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht das Dianilid $C_{19}H_{16}N_2O_2$.

Dianilinotoluchinon $C_{19}H_{16}N_2O_2 = [NH(C_6H_5)]_2.C_6H(CH_3).O_2$. *B.* Bei mehrstündigem Digeriren von 1 Thl. 4- (oder 6-)Anilinotoluchinon mit 1 Thl. Anilin und Alkohol (JACOBSON). — Krystallpulver. Schmilzt nicht bei 300°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer löslich in heiſsem Eisessig und Anilin.

Anilinotoluchinonanilid $C_{19}H_{16}N_2O = CH_3.C_6H_2O(NH.C_6H_5)(N.C_6H_5)$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g Dianilinotoluchinonanilid mit 50 ccm koncentrirter Zinnchlorürlösung und 50 ccm Eisessig (O. FISCHER, HEPP, *A.* 256, 259). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 151°.

o-Nitranilinotoluchinon $C_{13}H_{10}N_2O_4 = CH_3.C_6H_2O_2.NH.C_6H_4(NO_2)$. *B.* Aus Toluchinon, gelöst in Eisessig, und o-Nitranilin (LEICESTER, *B.* 23, 2796). — Rothe Krystalle (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei 200°. Alkoholisches $(NH_4)_2S$ erzeugt Chinonphenotolazin $C_{18}H_8N_2O_2$.

Chinonphenotolazin $C_{13}H_8N_2O_2 = CH_3.C_6HO_2 \langle \begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$. *B.* Aus o-Nitranilinotolu-

chinon und alkoholischem $(NH_4)_2S$ bei 100° (LEICESTER, *B.* 23, 2796). — Kleine, rothe Blättchen. Die Lösung in Eisessig ist grün.

Dianilinotoluchinon $C_{19}H_{16}N_2O_2 = CH_3.C_6HO_2(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Siehe Anilinotoluchinon (HAGEN, ZINCKE). — Bräunlichgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 232 bis 233°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in heifsem Eisessig. Löst sich unzersetzt und mit blutrother Farbe in Vitriolöl. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und verdünnter H_2SO_4, in Anilin und Anilinooxytoluchinon.

Dianilinotoluchinonanilid $C_{25}H_{21}N_3O = CH_3.C_6HO(N.C_6H_5)(NH.C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Anilin auf Toluchinon in alkoholisch-essigsaurer Lösung (HAGEN, ZINCKE). Wird von dem gleichzeitig in geringer Menge entstehenden Dianilinochinon, durch Lösen in möglichst wenig alkoholischer Salzsäure und Fällen mit NH_3, getrennt. Entsteht auch beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Nitroso-o-Kresol in ein auf 90° erwärmtes Gemisch aus 4 Thln. Anilin und 2 Thln salzsaurem Anilin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 20, 678). — Breite, dunkelbraune Blätter mit bläulichem Schimmer. Schmelzp.: 167° (Z., H.); 172—173° (F., H.). Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol und in heifser Essigsäure. Liefert, beim Behandeln mit alkoholischer Schwefelsäure, Anilinooxytoluchinonanilid und Anilinoäthoxytoluchinonanilid. Beim Erwärmen mit Zinnchlorürlösung (+ Eisessig) entsteht Anilinotoluchinonanilid $C_{19}H_{16}N_2O$. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind meist schwer löslich in Wasser, lassen sich aber aus Alkohol umkrystallisiren. — $(C_{25}H_{21}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, dunkle, stark metallglänzende Prismen.

Toluidotoluchinon $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3.C_6H_2O_2.NH.C_6H_4.CH_3$. a. o-Tolylderivat. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 5-Amino-4-Tolylamino-o-Kresoläthyläther $CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_2(CH_3,NH_2).OC_2H_5$ in verd. HCl. mit verd. Eisenchloridlösung (JACOBSON, *A.* 287, 192). — Dunkle, lebhaft schillernde Blättchen. Schmelzp.: 145—146°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

b. m-Tolylderivat. *B.* Analog dem o-Tolylderivat (JACOBSON, *A.* 287, 198). — Purpurrothe, sammtglänzende Nadeln. Schmelzp.: 142°.

m-Nitro-p-Toluidochinon $C_{14}H_{12}N_2O_4 = CH_3.C_6H_2O_2.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Aus Toluchinon, gelöst in Eisessig, mit 3-Nitro-p-Toluidin (LEICESTER, *B.* 23, 2796). — Schwer lösliche, braune Blättchen.

p-Ditoluidotoluchinon $C_{21}H_{20}N_2O_2 = CH_3.C_6HO_2.(NH.C_6H_4.CH_3)_2$. a. 3,6-Derivat. *B.* Durch Kochen von Toluchinon mit p-Toluidin (und Alkohol) (O. FISCHER, HEPP, *A.* 256, 259). — Messingfarbene, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 241°.

b. 3,4- oder 4,6-Derivat. *B.* Beim Kochen von 2 g Azotolin mit 400 g Holzgeist und 60 g Vitriolöl (O. FISCHER, HEPP, *A.* 262, 251). $(N.C_6H_4.CH_3)_2.C_6H(CH_3)(NH.C_6H_4.CH_3)_2 + 2H_2O = C_{21}H_{21}N_2O_3 + NH_2.C_6H_4.CH_3$. — Braunrothe, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°. Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol.

Di-p-Toluidotoluchinon-p-Toluid $C_{28}H_{27}N_3O = CH_3.C_6HO(N.C_7H_7).(NH.C_7H_7)_2$. *B.* Beim Eintragen von Nitroso-o-Kresol in ein auf 90° erwärmtes Gemisch aus p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 679). — Bordeauxrothe Blättchen. Schmelzp.: 191°.

Toluchinondioxim $C_7H_8N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(N.OH)_2$. *B.* Bei 10stündigem Erwärmen auf 60—70° von 1 Thl. Nitroso-o-Kresol oder Nitroso-m-Kresol mit 50—60 Thln. Wasser, 2 Mol. $NH_3O.HCl$ und 2 Mol. HCl (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* 21, 432). Beim Kochen von 2,5-Dinitrosotoluol mit salzsaurem Hydroxylamin (MEHNE, *B.* 21, 733). Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Ammoniumcarbonat und krystallisirt ihn aus Aether um. Aus 5-Nitroso-2-Aethyltoluidin $CH_3.C_6H_3(NO).NH(C_2H_5)$, gelöst in Alkohol, und $NH_3O.HCl$ (O. FISCHER, *A* 286, 163). — Gelbe (wasserhaltige?) Nadeln, die beim Trocknen farblos werden. Verpufft bei 220° (N., G.), 234° (M.), ohne zu schmelzen. Unlöslich in Ligroïn, sehr wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch $SnCl_2$ zu 2,5-Toluylendiamin reducirt. Wird von rothem Blutlaugensalz und Kali zu Dinitrotoluol oxydirt.

Diacetylderivat $C_{11}H_{12}N_2O_4 = C_7H_6(N.OC_2H_3O)_2$. *B.* Aus Toluchinondioxim und Essigsäureanhydrid (NIETZKI, GUITERMAN). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 120°.

Dichloroxytoluchinon $C_7H_4Cl_2O_3$ s. Bd. II, S. 962.

Dibromoxytoluchinon $C_7H_4Br_2O_3 = OH.C_6Br_2(CH_3)O_2$. *B.* Beim Behandeln von Tribromtoluchinon mit Kalilauge (von 5%) in der Kälte (SPICA, MAGNANINI, *G.* 13, 312). — Kleine glänzende Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 196—197°. Wird von Natriumamalgam zu Kresol reducirt.

Anilinooxytoluchinon $C_{13}H_{11}NO_3 = CH_3.C_6HO_2(OH).NH(C_6H_5)$. *B* Beim Kochen von Dianilinotoluchinon mit alkoholischer Schwefelsäure (20procentiger) (HAGEN, ZINCKE,

B. 16, 1560). — Tiefblaue, glänzende Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 250°. Verbindet sich mit Basen; die Salze der schweren Metalle sind meist unlöslich in Wasser. Die Darstellung eines Alkyl- oder Acetylderivates gelang nicht.

Anilinooxytoluchinonanilid $C_{19}H_{16}N_2O_2 = CH_3.C_6HO(OH).(N.C_6H_5).(NH.C_6H_5)$. *B.* Durch Behandeln der unten beschriebenen Aether mit Säuren oder Alkalien, in alkoholischer Lösung (Hagen, Zincke). — Bräunliche Nadeln (aus heißer Essigsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in reinem Alkohol, reichlicher in säurehaltigem und daraus, durch Wasser, als ein grüner Niederschlag ausfallend. Löslich in Vitriolöl mit tiefgrüner Farbe, in koncentrirter HCl mit blaugrüner Farbe. Liefert mit Basen schwerlösliche Salze. Zerfällt, bei längerem Stehen mit verdünnter Kalilauge, in Anilin und Dioxytoluchinon.

Methyläther $C_{20}H_{18}N_2O_2 = CH_3.C_6HO(OCH_3)(N.C_6H_5)(NH.C_6H_5)$. *B.* Aus Dianilinotoluchinonanilid, Holzgeist und Schwefelsäure, wie beim Aethyläther (Hagen, Zincke). —Lange, feine, braunrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°.

Aethyläther $C_{21}H_{20}N_2O_2 = C_{19}H_{15}N_2O_2.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Dianilinotoluchinonanilid mit alkoholischer Schwefelsäure (von 30—40%). Man verdünnt mit Wasser, filtrirt das gleichzeitig gebildete Anilinooxychinonanilid ab, fällt das Filtrat mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (Hagen, Zincke). — Rothe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115—116°. Löst sich in verdünnten Säuren mit tiefblauer Farbe, in Vitriolöl mit grüner Farbe. Zerfällt, beim Behandeln (in alkoholischer Lösung) mit Basen oder Säuren, in Anilinooxytoluchinonanilid und Aethylalkohol. — Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind meist blau, ziemlich beständig und werden nur durch viel Wasser zersetzt. — $(C_{21}H_{20}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Blaue Krystallkörner (aus Alkohol).

Isobutyläther $C_{23}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{15}N_2O_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *B.* Wie der Aethyläther (H., Z.). — Kleine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 117°.

Aethoxytoluchinontoluid $C_{16}H_{17}NO_2 = CH_3.C_6H_4.N:C_6H_2(CH_3,OC_2H_5)O$. *B.* Man löst, unter Erwärmen, 2 g 5-Amino-2-p-Tolylamino-p-Kresoläthyläther in einem Gemisch von 12 g Vitriolöl und 120 g Wasser, trägt, unter Kühlung, 4 g $K_2Cr_2O_7$, gelöst in 40 g Wasser, ein und lässt 2 Stunden stehen (Jacobson, Piepenbrink, *B.* 27, 2710). — Granatrothe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 76°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

3,6-Dioxytoluchinon $C_7H_6O_4 = CH_3.C_6H(OH)_2.O_2$. *B.* Bei längerem Behandeln von Anilinooxytoluchinonanilid mit stark verdünnter, wässeriger Kalilösung (Hagen, Zincke, *B.* 16, 1562). $CH_3.C_6HO(OH)(N.C_6H_5)(NH.C_6H_5) + 2H_2O = C_7H_6O_4 + 2NH_2(C_6H_5)$. Man säuert an, filtrirt noch vorhandenes Anilinooxytoluchinonanilid ab und zieht das Filtrat wiederholt mit Aether aus. Das aus dem Aether ausgeschiedene Dioxytoluchinon wird sublimirt. — Breite, bräunlichgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 177°. Sehr leicht sublimirbar. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die Verbindungen mit Basen sind meist schwer löslich. Die Darstellung eines Acetylderivates gelang nicht.

Chlordioxytoluchinon, Methylchlorchinonsäure $C_7H_5ClO_3 = (OH)_2.C_6Cl(CH_3)O_2$. *B.* Beim Behandeln von Trichlortoluchinon mit koncentrirter Kalilauge und etwas Alkohol (Knapp, Schultz, *A.* 210, 177; Levy, Bickel, *A.* 249, 69). — Rothe, metallglänzende Nadeln (aus Wasser). Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, sublimiren.

Dichlordioxytoluchinon $C_7H_4Cl_2O_4 = (OH)_2.C_6Cl(CH_2Cl)O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Tetrachlortoluchinon mit verdünnter Kalilauge entsteht das Salz $C_7H_2Cl_2O_4.K_2$ (Braeuninger, *A.* 185, 354). — Ziegelrothes Krystallpulver. — $K_2.C_7H_2Cl_2O_4$. Kleine, rothe Krystalle, die beim Erhitzen ziemlich heftig verpuffen.

4-Nitro-3,6-Dioxytoluchinon, Tolunitranilsäure $C_7H_5NO_6 = CH_3.C_6(NO_2)(OH)_2O_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Trichlortoluchinon und KNO_2 (Kehrmann, Brasch, *J. pr.* [2] 39, 378). — *D.* Man rührt (200 g) rohes Trichlortoluchinon mit Alkohol (von 25%) zu einem dünnen Brei an und trägt, in der Wärme, portionenweise gepulvertes KNO_2 ein, unter zeitweiligem Zusatz von Alkohol. Man saugt ab und kocht den Filterrückstand mit (einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge) Wasser aus. Aus der Lösung scheidet sich, beim Erkalten, der gröfste Theil des nitranilsauren Kaliums aus, den Rest fällt man durch wenig Kalilauge, filtrirt und fällt das Filtrat mit konc. Kalilauge. Den Niederschlag krystallisirt man aus kalihaltigem Wasser um (K., Br.) — Goldgelbe, lange Nadeln. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Wird von Zinnchlorür und Salzsäure zu p-Nitrotetraoxytoluol reducirt. — $K_2.C_7H_3NO_6 + 3H_2O$. Gelbrothe, lange Prismen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol und in Kalilauge. — $Ba.C_7H_3NO_6 + 4H_2O$. Fällt aus heifser, verdünnter Lösung in dunkelbraun violetten Blättchen nieder.

Trioxytoluchinon $C_7H_6O_5 = CH_3.C_6O_2(OH)_3$. *B.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von salzsaurem Aminodiiminoorcinhydrochlorid mit Salzsäure (von 10%) auf 140—150° (Merz, Zetter, *B.* 12, 2044). $C_7H_9N_3O_2 + 3H_2O = C_7H_6O_5 + 3NH_3$. — Wird aus der Lösung in Alkalien, durch Säuren, in schweren dunklen Flocken gefällt. Kaum löslich in kaltem Alkohol und in Benzol + Aether. Löst sich in kochendem Alkohol zu einer dunkelkirschfarbenen Lösung. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen dunkle, fast unlösliche Niederschläge. Reduktionsmittel (SO_2, HJ . . .) wirken schwer ein. — $Ag_3.C_7H_3O_5$ (bei 120°). Fast schwarzer Niederschlag. Zeigt, nach dem Trocknen, einen lebhaften, grünlichgelben Metallglanz.

Triacetat $C_{13}H_{12}O_8 = C_7H_3(C_2H_3O)_3O_5$. *B.* Aus Trioxytoluchinon und Acetylchlorid bei 100° (Merz, Zetter). — Gelblich-metallglänzendes (krystallinisches?) Pulver. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Wird, beim Erwärmen mit Sodalösung, verseift.

Isotoluchinon $(C_7H_6O_2)x$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von 20 g Toluchinon mit einem Gemisch aus 50 g Vitriolöl und 50 g Wasser (Spica, *G.* 12, 225). Das ausgeschiedene Pulver wird mit Wasser gewaschen, in Essigsäure gelöst, mit Wasser gefällt und mit kochendem Chloroform gewaschen. — Pulver. Schmilzt nicht bei 300°. Unlöslich in Benzol, sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, leicht in Essigsäure. Wird von SO_2 langsam in Isohydrotoluchinon übergeführt.

Isohydrotoluchinon $(C_7H_8O_2)x$. *B.* Bei tagelangem Einleiten von SO_2 in, mit Wasser übergossenes, Isotoluchinon (Spica). Man zieht die gebildete Verbindung durch Aether aus. — Perlmutterglänzende Nadeln. Schmelzp.: 204°. Löslich in Benzol; sehr leicht in Alkohol und Aether. Wandelt sich, an feuchter Luft, allmählich wieder in Isotoluchinon um.

3. Chinone $C_8H_8O_2$.

1. ***Aethylchinon(2,5)*** $C_2H_5.C_6H_3.O_2$. *B.* Beim Erwärmen von Aethylindophenol mit verd. H_2SO_4 (Bayrac, *Bl.* [3] 11, 1130). — Goldgelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 38,2°. Riecht heftig. Sehr leicht löslich in Aether.

2. ***1,2-Dimethylchinon(3,6), o-Xylochinon*** $(CH_3)_2.C_6H_2O_2$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Amino-o-Xylol durch Chromsäure (Nölting, Forel, *B.* 18, 2673). — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 55°. Etwas löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether.

4,5-Dichlorxylochinon $C_8H_6Cl_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Cl_2.O_2$. *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden 4,5-Dichlordiamino-o-Xylols (Claus, Berkefeld, *J. pr.* [2] 43, 584). — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 159°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

3. ***1,3-Dimethylchinon(2,5), m-Xylochinon*** $(CH_3)_2.C_6H_2.O_2$. *B.* Beim Erwärmen der Lösung von 5 g Mesidin $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$ in 500 g H_2O und 25 g H_2SO_4 mit 15 g CrO_3 (Nölting, Th. Baumann, *B.* 18, 1151). Ebenso aus 1,3,5-Xylidin (Nölting, Forel, *B.* 18, 2679). — Schmelzp.: 72—73°.

4-Chlorxylochinon $C_8H_7ClO_2 = (CH_3)_2.C_6HClO_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-2,5-Diamino-1,3-Xylol mit $FeCl_3$ und Salzsäure (Klages, *B.* 29, 314). — Nadeln. Schmelzp.: 218°.

4,6-Dichlorxylochinon $C_8H_6Cl_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Cl_2.O_2$. *B.* Beim Versetzen einer wäserigen Lösung von salzsaurem 4,6-Dichlor-2,5-Diamino-m-Xylol mit Chromsäurelösung in der Kälte (Claus, Runschke, *J. pr.* [2] 42, 124). — Gelbe Blätter. Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

4,6-Dibromxylochinon $C_8H_6Br_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Br_2O_2$. *B.* Bei der Einwirkung von wasserhaltigem Brom auf 1,3,5-Trimethylphenol (Jacobsen, *A.* 195, 271). — Grofse, goldgelbe, spitzwinkelig-rhombische Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Sublimirt unverändert bei vorsichtigem Erhitzen. Unlöslich in Wasser und kohlensauren Alkalien; löst sich in Kalilauge unter Zersetzung.

Oxyxylochinon $C_8H_8O_3 = C_6H(CH_3)_2(OH)O_2$. *B.* Bei der Destillation von salzsaurem Diaminomesitylen $(CH_3)_3.C_6H(NH_2)_2$ mit Eisenchloridlösung, CrO_3 u. s. w. (Fittig, Siepermann, *A.* 180, 27). — *D.* Man destillirt ein Gemenge von 5 g salzsaurem Diaminomesitylen, 250 g H_2O, 12 g H_2SO_4 und 1 g $K_2Cr_2O_7$, solange noch gelbes Destillat übergeht. Dann wird 1 g $K_2Cr_2O_7$ hinzugegeben, Wasser bis zum ursprünglichen Volumen, wieder destillirt u. s. w. Aus sämmtlichen Destillaten gewinnt man das Oxyisoxylochinon durch Ausschutteln mit Aether. — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 103°. Sehr flüchtig

mit Wasserdämpfen. Sublimirt in tiefgoldgelben, langen Nadeln. Riecht wie Chinon $C_6H_4O_2$. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Zusatz irgend eines alkalisch reagirenden Körpers (sogar durch $CaCO_3$) rothviolett gefärbt (höchst empfindliche Reaktion — empfindlicher als Lackmustinktur). Wird von SO_2 zu Trioxyisoxylol $C_6H(CH_3)_2(OH)_3$ reducirt. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° entsteht ein bei 124° schmelzender Körper $C_8H_6Cl(C_2H_3O_2)_3$ (?), der (aus Alkohol) in farblosen Prismen krystallisirt, sich nicht in Wasser löst, aber sehr leicht in heifsem Alkohol und Aether, schwer in kaltem Alkohol. — $C_8H_7O_3K$. *D.* Man fällt eine Lösung von Oxyxylochinon in Aetheralkohol durch eine, mit Aether versetzte, alkoholische Kalilösung. — Schwarzer, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag. Aeufserst leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ba(C_8H_7O_3)_2$. Dunkelbraunrother Niederschlag, der aus Alkohol in kleinen, dunkeln Nadeln krystallisirt. Aeufserst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Oxyxylochinhydron. *B.* Bei freiwilligem Verdunsten einer wässerigen Lösung von Trioxyisoxylol an der Luft (F., S.). — Lange, dunkelbraune, metallglänzende Nadeln. Schmelzp.: 142—143°.

4. ***1,4-Dimethylchinon(2,5), Phloron, p-Xylochinon.*** *B.* Bei der Destillation der bei 190-220° siedenden Antheile des Kresols aus Steinkohlentheer (ROMMIER, BOUILHON, *J.* 1862, 322; CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 23, 423) oder aus Buchenholztheer (RAD, *A.* 151, 158) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Beim Kochen von Diamino-p-Xylol (NIETZKI, *A.* 215, 168) oder von Amino-p-Xylol (CARSTANJEN; NÖLTING, WITT, FOREL, *B.* 18, 2667) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Bei der Oxydation von Pseudocumidin mit CrO_3 (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1151). Beim Erwärmen von Biacetyl mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge (PECHMANN, *B.* 21, 1420). $2CH_3.CO.CO.CH_3 = C_8H_8O_2 + 2H_2O$. — *D.* Eine Mischung von 2 Thln. Steinkohlentheerkresol (Siedep.: 190—220°) und 3 Thln. Vitriolöl bleibt 24 Stunden stehen, bis dieselbe, auf Zusatz von Wasser, kein unverbundenes Kresol mehr abscheidet. Dann fügt man das sechsfache Volumen Wasser hinzu und endlich genügend Braunstein. Beim Erwärmen tritt eine heftige Reaktion und Aufschäumen ein, die man durch Abkühlen mäfsigt. Zuletzt wird zum Kochen erhitzt. Ein Theil des Phlorons geht im festen Zustande über, der andere bleibt im wässerigen Destillat gelöst und wird der Lösung, durch Aether, entzogen. Man reinigt das Phloron durch Sublimiren (RAD). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Trikline Prismen (MUTHMANN, *J.* 1889, 1634). Schmelzp.: 123,5° (C.); 125° (N.). Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Wasser, sowie in kaltem Alkohol; leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird durch schweflige Säure zu Hydrophloron reducirt. Verbindet sich mit koncentrirter Salzsäure zu Chlorhydrophloron $C_8H_9ClO_2$ und Dichlorhydrophloron. Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat werden Mono- und Dichlorphloron erhalten. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu p-Nitroso-p-Xylenol.

Dimethylanilimid $C_{16}H_{18}N_2O = O.C_6H_2(CH_3)_2.N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$ in eine essigsaure Lösung von 1,4-Dimethylphenol und p-Aminodimethylanilin (BAYRAC, *Bl.* [3] 11, 1134). — Rothbraune Tafeln. Schmelzp.: 125—126°.

Xylochinonoxim $(CH_3)_2.C_6H_2(N.OH).O$ s. Nitrosoxylenol Bd. II, S. 759.

Xylochinondioxim $C_8H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2.(N.OH)_2$. Krystalle (aus Eisessig) (SUTKOWSKI, *B.* 20, 978). Schmelzp.: 254° (PFLUG, *A.* 255, 175). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Rothes Blutlaugensalz erzeugt Dinitrosoxylol.

Diacetylderivat $C_{12}H_{14}N_2O_4 = (CH_3)_2.C_6H_2.(N.OC_2H_3O)_2$. *B.* Aus Xylochinondioxim, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SUTKOWSKI). — Kleine, gelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol.

Chlorphloron $C_8H_7ClO_2 = (CH_3)_2.C_6HClO_2$. *B.* Beim Ueberleiten von Chlor über erwärmtes Phloron entstehen Mono- und Dichlorphloron. Das Monochlorderivat ist in kaltem, starkem Alkohol löslicher als das Dichlorderivat (RAD). Bei der Oxydation von Chlorhydrophloron (CARSTANJEN). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 48° (C.) Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure. Wird von SO_2 zu Chlorhydrophloron reducirt. Löst sich in kochender, koncentrirter Salzsäure unter Bildung von Dichlorhydrophloron.

Dichlorphloron $C_8H_6Cl_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Cl_2O_2$. Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 175° (CARSTANJEN). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in kochender Essigsäure und in Aether. Wird von SO_2 zu Dichlorhydrophloron reducirt (RAD).

Dibromphloron $C_8H_6Br_2O_2 = (CH_3)_2.C_6Br_2O_2$. *D.* Aus Phloron und Bromwasser (CARSTANJEN). — Sehr feine, goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelz-

punkt: 184°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol.

3,6-Dianilino-p-Xylochinon $C_{20}H_{18}N_2O_2 = (C_6H_5.NH)_2.C_6(CH_3)_2O_2$. Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 264° (PFLUG, *A.* 255, 171).

4. Chinone $C_9H_{10}O_2$.

1. ***Propylchinon(2,5)*** $C_3H_7.C_6H_3.O_2$. **Propylchinonol(4)** $C_9H_{10}O_3 = C_3H_7.C_6H_2(OH).O_2$. **Methyläther, Methoxylpropylchinon** $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_2.OCH_3$. *B.* Man reducirt eine Lösung von Asaron in absol. Alkohol mit Natrium und gieſst die eisessigsaure Lösung des entstandenen Produkts in, auf —18° gekühlte, Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 23, 2294). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 111°. Schwer löslich in siedendem Wasser.

2. ***Isopropylchinon(2,5)*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3.O_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Indophenol (BAYRAC, *Bl.* [3] 13, 984). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 28,4°. Sehr leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Aether.

3. ***1,4-Methyläthylchinon(2,5)*** $C_2H_5.C_6H_2(CH_3).O_2$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_{17}H_{20}N_2O$ (s. u.) mit konc. H_2SO_4 (BAYRAC, *Bl.* [3] 13, 897). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 55,3°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht heftig, unangenehm.

Verbindung $C_{17}H_{20}N_2O = O.C_6H_2(CH_3,C_2H_5){:}N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation eines Gemenges von salzsaurem p-Aminodimethylanilin und 1,4-Methyläthylphenol(2), gelöst in Essigsäure, mit $K_2Cr_2O_7$ (BAYRAC). — Kantharidengrüne, lange Nadeln. Schmelzpunkt: 77°.

4. ***1,2,4-Trimethylchinon(3,6), Cumochinon*** $(CH_3)_3.C_6H.O_2$. *B.* Beim Erwärmen der Lösung von 5 g 4-Amino-1,2,3,5-Tetramethylphen in 500 g H_2O und 25 g H_2SO_4 mit 15 g CrO_3 (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1152). Aus salzsaurem 3,6-Diaminopseudocumol und $FeCl_3$ (NIETZKI, SCHNEIDER, *B.* 27, 1430). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. Schmelzp.: 11°.

Oxim(6) $C_9H_{11}NO_2 = (CH_3)_3C_6H(N.OH).O$. *B.* Aus Cumochinon und Hydroxylamin (NIETZKI, SCHNEIDER, *B.* 27, 1431). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°.

5-Chlor-1,2,4-Cumochinon $C_9H_9ClO_2 = (CH_3)_3C_6Cl.O_2$. *B.* Aus 5-Chlor-3,6-Diaminopseudocumol und $FeCl_3$ (NIETZKI, SCHNEIDER, *B.* 27, 1428). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 72—73°. Liefert, mit SO_2, das Hydrochinon $C_9H_{11}ClO_2$.

5-Nitrocumochinon $C_9H_9NO_4 = (CH_3)_3.C_6(NO_2).O_2$. Bei ½stündigem Erwärmen von Pseudocumolchinoncarbonsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) auf dem Wasserbade (NEF, *A.* 237, 17). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 113°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von SO_2 zu Nitrohydrocumochinon reducirt.

5. Chinone $C_{10}H_{12}O_2$.

1. ***Methyl-4-Propylchinon(2,5)*** $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_2(CH_3).O_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Indophenylderivat, wie Thymochinon (BAYRAC, *Bl.* [3] 13, 979). — Erstarrt im Kältegemisch zu goldglänzenden Nadeln und schmilzt dann bei 18°. Nicht destillirbar. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dibrom-1,4-Methylpropylchinon $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = CH_3.C_6Br_2(C_3H_7).O_2$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Dibromdiamino-p-Cymols (CLAUS, HERFELDT, *J. pr.* [2] 43, 579). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 30°.

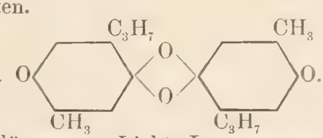
2. ***Methyl-2-Isopropylchinon(3,6)*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_2(CH_3).O_2$. **4,5-Dibrom-1,2-Cymochinon** $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_3H_7.C_6Br_2(CH_3).O_2$. *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Dibromdiamino-o-Cymols (CLAUS, RAPS, *J. pr.* [2] 43, 576). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei 40°.

3. ***Methyl-3-Isopropylchinon(2,5)*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_2(CH_3).O_2$. **4,6-Dibrom-1,3-Cymochinon** $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_3H_7.C_6Br_2(CH_3).O_2$. *B.* Durch Oxydation des entsprechenden 4,6-Dibrom-2,5-Diamino-m-Cymols (CLAUS, HERFELDT, *J. pr.* [2] 43, 571). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 32°.

4. ***1-Methyl-4-Methoäthylchinon(2,5), Thymochinon*** $(CH_3)_2.CH.C_6H_2(CH_3)O_2$. *B.* Beim Destilliren von Thymol (LALLEMAND, *J.* 1854, 592), Cymophenol $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).OH$ (CARTANJEN, *J. pr.* [2] 15, 410) oder Dithymoläthan $CH_3.CH(C_{10}H_{12}.OH)$ (STEINER, *B.* 11, 289) mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure. Aminothymol zerfällt mit Brom-

wasser glatt in Thymochinon und NH_3 (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 172). Man erwärmt 1 Thl. Indothymol (s. u.) 10 Minuten lang mit 10 Thln. Schwefelsäure (von 10 %) und schüttelt dann mit Aether aus (*D.*) (BAYRAC, *Bl.* [3] 7, 99). — *D* Man destillirt Aminothymol mit Eisenchloridlösung (ARMSTRONG, *B.* 10, 297). — Man löst 1 Thl. Nitrosothymochinon in 10 Thln. Ammoniak (von 10 %), leitet H_2S ein, löst den abfiltrirten und gewaschenen Niederschlag (aus 50 g Thymol) in 900 ccm Schwefelsäure (von 3 %), giefst 1 l H_2O und ½ l einer 10 procentigen Lösung von $K_2Cr_2O_7$ hinzu und lässt ½ Stunde stehen. Dann wird der gebildete Niederschlag abgesogen, in 10 Thln. Eisessig gelöst, die Lösung, unter Abkühlen, mit einigen Grammen CrO_3 versetzt, mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (LIEBERMANN, ILINSKI, *B.* 18, 3194). Aus Carvakrol und Chromsäuregemisch: REYCHLER, *Bl.* [3] 7, 32. — Gelbe, prismatische Tafeln. Schmelzp.: 45,5° (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 53). Siedep.: 232°. Riecht durchdringend. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in kaltem Alkohol oder Aether. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl oder kalter, rauchender Salpetersäure. Wird von SO_2 zu Hydrothymochinon reducirt; mit neutralem Kaliumsulfit entsteht Hydrothymochinonsulfonsäuresalz. Verbindet sich mit Salzsäure zu Chlorhydrothymochinon. Liefert, beim Erhitzen mit Acetylchlorid, Chlorhydrothymochinondiacetat. Mit Benzolsulfinsäure entsteht Dioxymethylpropyldiphenylsulfon. Man erkennt das Thymochinon am besten durch Darstellung von Thymochinhydron (LIEBERMANN, *B.* 18, 3196).

Thymochinon-Hydrochinonhemiacetal $C_{16}H_{18}O_4 = C_{10}H_{12}O_2 + C_6H_4(OH)_2$. *B.* Beim Verdunsten einer ätherischen Lösung von 1,7 g Thymochinon und 1 g Hydrochinon (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* 18, 20). — Dunkelbraune, cantharidenglänzende, lange Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 136—137°. Wird durch $CHCl_3$, Benzol oder Ligroïn in seine Komponenten gespalten.

Bithymochinon  *B.* Bei längerem Stehen einer ätherischen Thymochinonlösung am Licht (LIEBERMANN, *B.* 10, 2177). — *D.* Man giefst die ätherische Lösung von je 1½—2 g Thymochinon in Kolben von 3—4 l Inhalt, schwenkt um, lässt einige Tage an der Sonne stehen, wäscht dann das Ausgeschiedene mit absolutem Aether und krystallisirt es aus Alkohol um (LIEBERMANN, ILINSKI, *B.* 18, 3195). — Lange, hellgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 200—201°. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Sublimirt theilweise unzersetzt. Wandelt sich, bei der Destillation, gröfstentheils in Thymochinon um. Ziemlich schwer löslich in Lösungsmitteln; unlöslich in absolutem Aether. Geht, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor, beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Zink und Salzsäure, mit Zinkstaub und NH_3, mit alkoholischem Schwefelammonium oder beim Destilliren über Zinkstaub in gewöhnliches Hydrothymochinon über. Wird von SO_2 selbst bei 180° nicht angegriffen. Löst sich unzersetzt in heifser, rauchender Salpetersäure. Brom wirkt nur sehr schwach ein. Phenylhydrazin erzeugt ein Phenylhydrazon und Benzolazothymol.

Thymochinondimethylanilimid, Indothymol $C_{18}H_{22}N_2O = O.C_6H_2(CH_3,C_3H_7):N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. a. 5-Derivat (N=5). *B.* Beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$ in eine essigsaure Lösung von p-Aminodimethylanilin und Thymol (BAYRAC, *Bl.* [3] 7, 97). — Violettgrüne Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 69,5°. Beständig gegen Alkalien. Mineralsäuren scheiden sofort Thymochinon aus.

b. 2-Derivat. Beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$ in eine essigsaure Lösung von p-Aminodimethylanilin und Carvakrol (BAYRAC, *Bl.* [3] 11, 1135). — Goldgelbe, trikline Prismen. Schmelzp.: 87—88°.

Thymochinonoxim s. Bd. II, S. 772.

Carbanilidothymochinonoxim $C_{17}H_{18}N_2O_3 = C_{10}H_{12}\langle{O \atop NO.CO.NH.C_6H_5}$. *B.* Aus Thymochinonoxim und Phenylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3106). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 131—132°.

Bithymochinonoxim $C_{10}H_{31}NO_2 = (CH_3,C_3H_7)C_6H_2\langle{O \atop \dot{N}.OH}$. *B.* Man kocht zwei bis drei Stunden lang 10 g Bithymochinon mit 300 ccm Alkohol (von 80 %) und 10 g salzsaurem Hydroxylamin (LIEBERMANN, ILINSKI, *B.* 18, 3198). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Krystallpulver. Schwärzt sich bei 240° und schmilzt bei 264° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge und in kalter, rauchender Salzsäure. Zerfällt, bei längerem Kochen mit HCl, theilweise in Bithymochinon und Hydroxylamin. Wird von Zinn und HCl zu Aminohydrothymochinon reducirt.

Thymochinondioxim $C_{10}H_{14}N_2O_2 = (CH_3,C_3H_7).C_6H_2(N.OH)_2$. *B.* Beim Kochen einer gesättigten alkoholischen Lösung von Nitrosothymol mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin, unter zeitweiligem Zusatz von wenig Soda (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* 23, 3558). — Körnige Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 255°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Die Lösung in Natron liefert mit rothem Blutlaugensalz p-Dinitrosocymol.

Acetylderivat $C_{12}H_{16}N_2O_3 = C_{10}H_{13}N_2O_2.C_2H_3O$. *B.* Aus dem Diacetylderivat (s. d.) und alkoholischer Jodlösung (BÖHM, *B.* 28, 1547). Beim Erhitzen des Diacetylderivats auf 150° (B.). — Seideglänzende Kryställchen (aus Ligroïn).

Diacetylderivat $C_{14}H_{18}N_2O_4 = C_{10}H_{12}N_2O_2.(C_2H_3O)_2$. a. a-Modifikation. *B.* Beim Erwärmen von Thymochinondioxim mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (und Natriumacetat) (BÖHM). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 110°. Geht, beim Erwärmen mit Ligroïn, wie auch durch Jod, in die b-Modifikation über.

b. b-Modifikation. *B.* Beim Erwärmen der a-Modifikation mit Ligroïn und etwas Jod (BÖHM). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 110°.

Bithymochinondioxim $C_{10}H_{14}N_2O_2 = (CH_3,C_3H_7)C_6H_2(N.OH)_2$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen, im Rohr, auf 145° von 1 Thl. Bithymochinon mit 1 Thl. salzsaurem Hydroxylamin, 1/2 Thl. Soda und 5 Thln. Alkohol (LIEBERMANN, ILINSKI, *B.* 18, 3200). — Pulver. Schmilzt gegen 290° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol und Aceton. Löst sich in Kalilauge schwerer, aber in Salzsäure leichter als Polythymochinonoxim. Wird von Reduktionsmitteln in p-Diaminocymol umgewandelt.

Thymochinhydron: LIEBERMANN, *B.* 18, 3196.

Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)\langle{}^{NCl}_{\dot{O}}$. *B.* Durch Eintröpfeln einer Chlorkalklösung in eine kaltgesättigte, angesäuerte Lösung von salzsaurem Aminothymol (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 169). Man setzt so lange Chlorkalklösung hinzu, bis das gefällte Oel und die Flüssigkeit gelb geworden sind, schüttelt dann mit Aether aus und reinigt das in Lösung gegangene Thymochinonchlorimid durch Destillation mit Wasserdampf. — Durchdringend chinonartig riechendes Oel, das unter Umständen zu Krystallen erstarrt. Verpufft bei 160—170°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Zerfällt, beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure, in Chloraminothymol, Chlorthymochinon und Dichlorthymochinon. Ebenso entstehen, beim Erwärmen mit mäfsig starker Bromwasserstoffsäure, bromwasserstoffsaures Bromaminothymol, Dibromthymochinon und etwas Bromthymochinon. Mit verdünnter Bromwasserstoffsäure entsteht kein Bromaminothymol, sondern nur Bromthymochinon. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140° unverändert; mit Alkohol (von 98 %) entsteht aber, bei dieser Temperatur, Thymochinon. Wird von wässeriger, schwefliger Säure zu Hydrothymochinon reducirt, während mit koncentrirter Natriumdisulfitlösung Aminothymolsulfonsäure und ein bei 169—170° schmelzender stickstoff-, chlor- und schwefelfreier Körper entsteht. Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (spec. Gew. = 1,08) erhält man p-Aminothymol und Hydrothymochinon.

Chlorthymochinon $C_{10}H_{11}ClO_2 = C_3H_7.C_6HCl(CH_3).O_2$. *B.* Entsteht, neben viel Dichlorthymochinon und Chloraminothymol, beim Erwärmen von Thymochinonchlorimid mit 4—5 Vol. rauchender Salzsäure (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 178). $C_{10}H_{12}ClNO + 3HCl + H_2O = C_{10}H_{11}ClO_2 + NH_4Cl + 2HCl$. Man zieht die gefällten Chlorthymochinone mit Aether aus und destillirt sie mit Wasser, wobei zunächst Chlorthymochinon übergeht.

6-(α-)Chlorthymochinon. *B.* Durch Destillation von Chlorhydrothymochinon (Schmelzp.: 70°) mit Eisenchloridlösung (SCHNITER, *B.* 20, 1317). — Gelbliches Oel. Destillirt nicht unzersetzt. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Liefert mit HCl und $FeCl_3$ Dichlorthymochinon.

3-(β-)Chlorthymochinon. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von 3-Bromthymochinon in $CHCl_3$ (SCHNITER, *B.* 20, 1319) — Flüssig. Nicht destillirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert, bei der Reduktion (durch NH_3O), ein flüssiges Chlorhydrothymochinon. Mit Brom entsteht Chlorbromthymochinon (Schmelzpunkt: 78°).

Chlorthymochinonchlorimid $C_{10}H_{11}Cl_2NO = CH_3.C_6HCl(C_3H_7)\langle{}^{NCl}_{\dot{O}}$. *B.* Durch Versetzen einer salzsauren Lösung von Chloraminothymol mit Chlorkalklösung (ANDRESEN). — Oelig. Zerfällt, beim Uebergiefsen mit koncentrirter Salzsäure, in Chloraminothymol, Dichlorthymochinon und etwas Chlorthymochinon.

Dichlorthymochinon $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_3H_7.C_6Cl_2(CH_3).O_2$. *B.* Siehe Chlorthymochinon. Entsteht, neben wenig Chlorthymochinon, bei der Einwirkung von koncentrirter

Salzsäure auf Chlorthymochinonchlorimid (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 176). Entsteht, neben Chloraminothymol, beim Stehen von Nitrosothymol mit rauchender Salzsäure (SUTKOWSKI, *B.* 19, 2315). $2C_{10}H_{13}NO_2 + 5HCl = C_{10}H_{10}Cl_2O_2 + OH.C_{10}H_{11}Cl(NH_2).HCl + NH_4Cl + H_2O$. — Gelbe, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von SO_2 nicht reducirt. Geht mit Sn und HCl in Hydrothymochinon über.

Bromthymochinon $C_{10}H_{11}BrO_2 = C_3H_7.C_6HBr(CH_3).O_2$. a. 6-(oder 3-)(?)-Bromthymochinon. *B.* Entsteht, neben Dibromthymochinon, beim Erwärmen von Thymochinon mit Bromwasser. Dibromthymochinon ist in kaltem Alkohol schwerer löslich als Bromthymochinon (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 55). Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Bromaminothymol mit KNO_2, dann mit verdünnter H_2SO_4 und darauf folgendes Erhitzen im Dampfstrome (MAZZARA, DISCALZO, *G.* 16, 197). Durch Oxydation einer gekühlten Lösung von Dibromthymol in wenig Eisessig und Chromsäure, gelöst in Eisessig, oder durch Oxydation von 6-Brom-2-Aminothymol mit CrO_3 (KEHRMANN, *B.* 22, 3264). — Zolllange Prismen, seltener Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48° (M., D.; K.; vgl. SCHNITER, *B.* 20, 1318). Liefert, bei der Reduktion durch SO_2, ein bei 52—53° schmelzendes Bromhydrothymochinon.

Monoxim $C_{10}H_{12}BrNO_2 = C_{10}H_{11}BrO.N.OH$. *B.* Aus 6-Bromthymochinon und überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (KEHRMANN, *B.* 22, 3266). — Lange, hell citronengelbe Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich bei 148—152°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Salpetersäure erzeugt Dinitrothymol.

Acetylderivat $C_{12}H_{14}BrNO_3 = C_{10}H_{11}BrNO_2.C_2H_3O$. Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 83° (KEHRMANN, *B.* 22, 3266). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. 3-Bromthymochinon. *B.* Durch Oxydation von 3-Brom-5-Aminocarvakrol oder 3-Bromcarvakrol-5-Sulfonsäure mit Chromsäure und verd. Schwefelsäure (KEHRMANN, *B.* 22, 3268). — Grofse, dunkelorangegelbe, achtseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 54—55°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

Das **Monoxim** schmilzt bei 148°, unter Zersetzung.

Beim Behandeln von Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO$ mit mäfsig starker Bromwasserstoffsäure entsteht, neben viel Dibromthymochinon, ein flüssiges Bromthymochinon (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 184). Dasselbe wird von Sn und HCl zu Hydrothymochinon reducirt und giebt mit alkoholischem Kali ein krystallisirtes, sublimirbares Oxythymochinon.

Dibromthymochinon $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_3H_7.C_6Br_2(CH_3).O_2$. *B.* Aus Thymochinon und Brom (CARSTANJEN). Aus Thymochinonchlorimid und HBr (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 184). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 73,5°. Wird von SO_2 nicht angegriffen. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Hydrothymochinon. Zersetzt sich, beim Erwärmen mit Kalilauge, unter Bildung von Dioxythymochinon (?). Mit alkoholischer Anilinlösung erhält man purpurviolette Blättchen (Dianilinothymochinon) (?).

Chlorbromthymochinon $C_{10}H_{10}ClBrO_2$. a. 6-Chlor-3-Brom-($\alpha\beta$-)Thymochinon. *B.* Durch Destillation von 6,3-Chlorbromhydrothymochinon mit Eisenchloridlösung; durch Bromiren von 6-Chlorthymochinon (SCHNITER, *B.* 20, 1318). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°. Wird von NH_3O (aber nicht von SO_2) zu Chlorbromhydrothymochinon reducirt.

b. 3-Chlor-6-Brom-($\beta\alpha$-)Thymochinon. *B.* Durch Bromiren von 3-Chlorthymochinon (SCHNITER). — Gelbe Blätter. Schmelzp.: 78°.

Jodthymochinon $C_{10}H_{11}JO_2 = C_3H_7.C_6HJ(CH_3).O_2$. a. 6-Jodthymochinon. *B.* Durch vorsichtige Oxydation von 2-jodthymol-6-sulfonsaurem Kalium mit verdünnter Chromsäurelösung (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 39, 394). Man saugt den gebildeten Niederschlag ab, destillirt ihn mit Wasserdampf und krystallisirt das Destillat aus Alkohol um. — Gelbrothe Prismen (aus Alkohol von 95 %). Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

2-Oxim $C_{10}H_{12}JNO = C_3H_7.C_6HJ(CH_3)(N.OH).O$. *B.* Bei zweistündigem Kochen einer Lösung von 6-Jodthymochinon in Alkohol (von 75 %) mit stark überschüssigem Hydroxylamin (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 39, 395). — Zollange, goldgelbe Prismen und Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 130°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Dinitrothymol oxydirt. Beim Behandeln mit Salzsäure und $SnCl_2$ entsteht Jodaminothymol.

Acetylderivat $C_{12}H_{14}JNO_3 = C_{10}H_{11}JNO_2.C_2H_3O$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 69—70° (KEHRMANN). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. 3-Jodthymochinon. *B.* Beim Versetzen einer verd. schwefelsauren Lösung von 3-jodcarvakrol-5-sulfonsaurem Kalium mit überschüssiger, schwefelsaurer Chromsäurelösung (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 40, 188). — Granatrothe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65 bis 66°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

6-Methylaminothymochinon $C_{11}H_{15}NO_2 = NH(CH_3).C_6H(CH_3,C_3H_7).O_2$. *B.* Entsteht, neben Dimethylaminothymochinon, beim Behandeln einer kalten, nicht zu koncentrirten, alkoholischen Lösung von Thymochinon mit Methylamin (ZINCKE, *B.* 14, 97). $C_{10}H_{12}O_2 + NH_2(CH_3) = C_{11}H_{15}NO_2 + H_2$. Die Lösung wird mit viel Wasser gefällt und der Niederschlag mit Wasserdämpfen destillirt. — Dunkelviolette Blättchen (aus sehr schwachem Alkohol), schwarze Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 74°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Die Lösungen sind tief violett gefärbt. Wird, in alkoholischer Lösung, von HCl oder H_2SO_4 sehr leicht gespalten in Methylamin und Oxythymochinon. Schweflige Säure wirkt in höherer Temperatur ein und bildet Hydrothymochinon, Dioxythymochinon u. a. Körper.

6-Dimethylaminothymochinon $C_{12}H_{17}NO_2 = N(CH_3)_2.C_{10}H_{11}.O_2$. *D.* Man vermischt eine alkoholische Thymochinonlösung mit Dimethylamin, fällt nach einiger Zeit mit Wasser und destillirt das ausgefällte Oel mit Wasserdämpfen. Das übergegangene Oel löst man in Aether und verdunstet die entwässerte Lösung (H. SCHULZ, *B.* 16, 900). — Dickes, intensiv gefärbtes Oel. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löst sich in verdünnten Säuren mit brauner Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter HCl, in Dimethylamin und Oxythymochinon.

Diaminothymochinon $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_3H_7.C_6(CH_3)(NH_2)_2.O_2$ (?). *B.* Bei dreistündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von je 1 g Anilinooxythymochinon mit koncentrirtem, alkoholischem NH_3 (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 115). $C_{16}H_{17}NO_3 + 2NH_3 = C_{10}H_{14}N_2O_2 + C_6H_5.NH_2 + H_2O$. — Dunkelblaue Krystalle. Sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in kochendem Eisessig. Krystallisirt, aus Eisessig, mit $^1/_2$ Mol. Eisessig in schwarzen Tafeln. Löst sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure.

3, 6-Bis-Methylaminothymochinon $C_{12}H_{18}N_2O_2 = (NH.CH_3)_2.C_{10}H_{10}.O_2$. *B.* Entsteht, neben Methylaminothymochinon, beim Behandeln einer kalten, koncentrirten, alkoholischen Thymochinonlösung mit Methylamin (ZINCKE, *B.* 14, 94). $C_{10}H_{12}O_2 + 2NH_2(CH_3) = C_{12}H_{18}N_2O_2 + H_4$. Scheidet sich zum gröfsten Theile beim Stehen der Lösung ab, der Rest wird durch wenig Wasser ausgefällt. Entsteht auch bei der Einwirkung von Methylamin auf Dibromthymochinon (Z.). — Röthlichviolette, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Natronlauge, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Giebt mit Benzoylchlorid ein in Alkalien unlösliches Dibenzoylderivat. Wird, in alkoholischer Lösung, von Kali oder H_2SO_4 leicht zerlegt in Methylamin und Dioxythymochinon. Wässerige, schweflige Säure erzeugt bei 120—130° Oxy- und Dioxyhydrothymochinon.

Oxythymochinon $C_{10}H_{12}O_3 = OH.C_6H(CH_3.C_3H_7).O_2$. a. ($\alpha$-)6-Oxythymochinon. *B.* Beim Auflösen von 6-Bromthymochinon in Kalilauge (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 57). Bei der Destillation von salzsaurem Diaminothymol oder von salzsaurem Diaminocymophenol mit Eisenchloridlösung (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 15, 399). Beim Behandeln von Methylaminothymochinon mit Alkohol und HCl (ZINCKE, *B.* 14, 97). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Schmelzp.: 166—167° (SCHULZ, *B.* 16, 901; vgl. LADENBURG und ENGELBRECHT, *B.* 10, 1220; LIEBERMANN, *B.* 10, 79 u. 613; LADENBURG, *B.* 10, 49). Leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in Aether. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure und Alkalien mit purpurrother Farbe. Mit Anilin entsteht Anilinooxythymochinon; Aethylamin wirkt nicht ein. Hydroxylamin erzeugt Aminooxythymochinon. SO_2 giebt ein farbloses Reduktionsprodukt, das von Eisenchlorid wieder zu Oxythymochinon oxydirt wird.

Aethyläther $C_{12}H_{16}O_3 = C_2H_5O.C_{10}H_{11}O_2$. *B.* Aus Oxythymochinon und Aethyljodid bei 100° (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 60). — Sublimirt in goldgelben Blättchen.

b. (β-)3-Oxythymochinon. *B.* Durch Oxydation von Diaminokarvakrol mit $FeCl_3$ (MAZZARA, *B.* 23, 1392). — Dunkelorangegelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 181—183°.

Chloroxythymochinon $C_{10}H_{11}ClO_3 = OH.C_6Cl(CH_3.C_3H_7).O_2$. *B.* Entsteht, neben Oxythymochinon, bei der Destillation des Reduktionsproduktes von Chlordinitrocymol (erhalten aus Dinitrothymol und PCl_5) mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter Schwefelsäure (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1221). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Sublimirt leicht. Ungemein löslich in Alkohol und Toluol. Löst sich mit vio-

letter Farbe in Aetzkali oder Pottasche. Geht, beim Kochen mit Kali, in Dioxythymochinon über.

Aminooxythymochinon $C_{10}H_{13}NO_3 = OH.C_6(NH_2)(CH_3,C_3H_7).O_2$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Oxythymochinon mit $NH_3O.HCl$ (KOWALSKI, *B.* 25, 1661). — Braune Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 190°. Beim Erhitzen mit HCl auf 180° entsteht Dioxythymochinon.

Anilinooxythymochinon $C_{16}H_{17}NO_3 = OH.C_6(NH.C_6H_5)(CH_3,C_3H_7).O_2$. *B.* Beim Kochen von Oxythymochinon mit Anilin und Alkohol (oder Eisessig) (H. SCHULZ, *B.* 16, 902). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol oder verd. Essigsäure um. — Kleine, schwarzviolette, metallglänzende Nadeln. Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol mit tiefrother Farbe. Löst sich in NH_3 und Alkalicarbonaten mit blauvioletter Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure, in Anilin und Dioxythymochinon. Beim Kochen mit Anilin scheint ein Dianilinooxythymochinon zu entstehen. Mit alkoholischem NH_3 entsteht Diaminothymochinon.

p-Toluidooxythymochinon $C_{17}H_{19}NO_3 = OH.C_6(NH.C_7H_7)(CH_3,C_3H_7).O_2$. *B.* Aus Oxythymochinon und p-Toluidin (H. SCHULZ). — Gleicht der Anilinoverbindung. Schmelzpunkt: 164—165°.

Dioxythymochinon $C_{10}H_{12}O_4 = (OH)_2.C_6(CH_3,C_3H_7).O_2$. *B.* Beim Kochen von Oxythymochinon oder von Chloroxythymochinon mit Kalilauge; entsteht, neben Oxythymochinon, bei der Destillation des Reduktionsproduktes von Dinitrothymoläthyläther (durch Zinn und Salzsäure) mit Eisenchloridlösung (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1222). Beim Behandeln von 3,6-Bis-Methylaminothymochinon mit Alkohol und H_2SO_4 (ZINCKE, *B.* 14, 95): $C_{12}H_{18}N_2O_2 + 2H_2O = C_{10}H_{12}O_4 + 2NH_2(CH_3)$. — Hellrothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 213° (Z.), 220° (L., E.). Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser und nicht leicht in heifsem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien mit violetter Farbe.

Derivate: ZINCKE. — $Ba.C_{10}H_{10}O_4 + H_2O$. Dunkelviolette oder schwarzgrüne Nadeln und Blättchen. In Wasser schwer löslich. — $Pb.\bar{A}$. Grüner Niederschlag.

Diacetat $C_{14}H_{16}O_6 = C_{10}H_{10}(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 81°.

Dibenzoat $C_{24}H_{20}O_6 = C_{10}H_{10}(C_7H_5O)_2O_4$. Gelbliche, dicke Prismen oder Nadeln Schmelzp.: 163°.

5. ***1,2,4,5-Tetramethylchinon, Durolchinon*** $C_6(CH_3)_4O_2$. *B.* Durch Versetzen von salzsaurem Diaminodurol mit Eisenchlorid (NEF, *A.* 237, 5). Beim Erwärmen von Acetylpropionyl $CH_3.CO.CO.C_2H_5$ mit verdünnter Natronlauge (PECHMANN, *B.* 21, 1420). Entsteht, neben Angelikasäure und Aethylakrylsäure, bei 12stündigem Erwärmen von (20 g) 3,3-Dichlorpentanon(2) mit (2 Mol.) K_2CO_3-Lösung (von 10%) (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 51, 538). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 111°. Sublimirt schon bei 100° in langen, gelben Nadeln. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn. Bei der Destillation über Zinkstaub entsteht Durenol. Mit Phenylhydrazin entsteht Hydrodurolchinon.

6. Diisoamylchinon $C_{16}H_{24}O_2 = [(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2]_2.C_6H_2.O_2$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 5 g Diisoamylhydrochinon in 50 g Alkohol mit 15 g $FeCl_3$ (KÖNIGS, MAI, *B.* 25, 2653). — Hellgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, schwer in Ligroïn.

C. Chinon $C_nH_{2n-10}O_2$.

5,6,7,8-(Ar-)Tetrahydro-(α-)1,4-Naphtochinon $C_{10}H_{10}O_2 = \begin{matrix} CH_2.CH_2.C.CO.CH \\ CH_2.CH_2.\ddot{C}.CO.\ddot{C}H \end{matrix}$

B. Man trägt (18 g) Ar-Tetrahydro-α-Naphtylamin in ein Gemisch aus (500 g) Wasser und (150 g) Vitriolöl ein und tröpfelt, nach dem Abkühlen auf 5—10°, eine conc. Lösung von (16 g) $Na_2Cr_2O_7$ hinzu (BAMBERGER, LENGFELD, *B.* 23, 1131). — Schmelzp.: 55.5°. Gleicht ganz dem Chinon $C_6H_4O_2$.

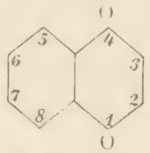
D. Chinone $C_nH_{2n-14}O_2$.

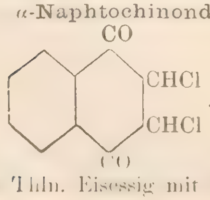
Das α-Naphtochinon und alle übrigen (wasserstoffärmeren) Chinone entstehen leicht beim Behandeln von Kohlenwasserstoffen mit CrO_3 und Essigsäure. Die Oxydation erfolgt stets nach der Gleichung $C_mH_{2n} + O_3 = C_mH_{2n-2}O_2 + H_2O$.

Die Konstitution des *α*-Naphtochinons ergiebt sich aus der Thatsache, dass dasselbe durch Oxydation von 1,4-Naphtylendiamin $C_{10}H_6(NH_2)_2$ entsteht. Da nun, bei der Oxydation von *α*-Naphtochinon, Phtalsäure entsteht, so müssen beide Sauerstoffatome in einem Benzolkerne enthalten sein.

Das *β*-Naphtochinon entsteht durch Oxydation des 1-Amino-*β*-Naphtols $C_{10}H_6(NH_2)(OH)$. Also befinden sich die beiden Sauerstoffatome an der *α*- und *β*-Stelle, und zwar, wie sich aus den Eigenschaften des entsprechenden *α*-Nitro-*β*-Naphtylamins ergiebt (Bildung von Anhydrobase aus Nitroacetnaphtalid) in benachbarter Lagerung. Da nun *β*-Naphtochinon bei der Oxydation ebenfalls Phtalsäure liefert, müssen beide Sauerstoffatome im selben Benzolring enthalten sein.

I. Chinone $C_{10}H_6O_2$.

1. ***α*-1,4-Naphtochinon** . *B.* Beim Behandeln von Naphtalin mit CrO_3 und Essigsäure (Groves, *A.* 167, 357). Bei der Einwirkung von Chromsäuregemisch auf 1,4-Naphtylendiamin oder 4-Amino-*α*-Naphtol (Liebermann, *A.* 183, 242), auf *α*-Naphtalidin, Dimethylnaphtalidin, *γ*-Naphtalidinsulfonsäure (Monnet, Reverdin, Noelting, *B.* 12, 2306). Bei der Oxydation von *α*-Naphtolacetat durch CrO_3 und Eisessig, in niederer Temperatur, werden drei isomere (?) Naphtochinone gebildet (O. Miller, *B.* 14, 1600). — *D.* 1 Thl. *α*-Naphtalidin wird in 25 Thln. H_2O und 6 Thln. H_2SO_4 gelöst und in die abgekühlte Lösung allmählich $2^1/_2$ Thle. pulverisirtes Kaliumdichromat eingetragen. Aus dem entstandenen Niederschlage zieht man, nach dem Trocknen, durch Aether das Chinon aus (Monnet, Reverdin, Noelting). — Man löst je 5 g Naphtalin in 30 g Eisessig und giebt allmählich 15 g CrO_3 (gelöst in 10 ccm Wasser) hinzu, sodass stets eine lebhafte Einwirkung erfolgt (Plimpton, *Soc.* 37, 634). Oder besser: man giebt, nach erfolgter Einwirkung, 15 ccm Wasser hinzu, erhitzt im Wasserbade und lässt auf 20° abkühlen. Dann wird rasch vom Naphtalin abfiltrirt und aus dem Filtrat, durch Zugabe eines gleichen Volumens Wasser und dann von Soda, das Naphtochinon gefällt. Man krystallisirt dieses aus Ligroïn um (Japp, Miller, *Soc.* 39, 220; vgl. Miller, *Ж.* 16, 417). — Man behandelt 4-Amino-*α*-Naphtol mit Chromsäuregemisch (siehe Darstellung von *β*-Naphtochinon) (Liebermann, *B.* 14, 1796; Zincke, *A.* 286, 70). Man reinigt das Chinon durch Destillation mit Wasserdämpfen. — Gelbe, trikline Nadeln. Schmelzp.: 125°. Verflüchtigt sich leicht im Wasserdampfstrome. Riecht wie gewöhnliches Chinon $C_6H_4O_2$. Wenig löslich in Ligroïn, leicht in Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$. Löslich in Alkohol und Eisessig und nicht unbedeutend löslich in Wasser. Löst sich in Alkalien mit röthlich brauner Farbe. Wird von SO_2, in der Kälte, fast gar nicht angegriffen. Wird, beim Erhitzen mit HJ und Phosphor, zu Hydronaphtochinon $C_{10}H_6(OH)_2$ reducirt. Bei länger dauernder Einwirkung von HJ entsteht *α*-Dinaphtyldihydrochinon $C_{20}H_{14}O_4$ (?) (Korn, *B.* 17, 3025). Mit Sn + HCl wird *α*-Hydronaphtochinon gebildet. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure entsteht ein graues, amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, wohl aber theilweise in Eisessig löst, mit blauer Farbe (Knapp, Schultz, *A.* 210, 178). Liefert mit Schwefelsäure (von 50%) ein violettes Kondensationsprodukt (Liebermann, *B.* 18, 967). Beim Stehen der Lösung in Natronlauge an der Luft entsteht *α*-Oxynaphtochinon. HClO erzeugt *αα*-Diketotetrahydronaphtylenoxyd $C_{10}H_6O_3$. Nimmt direkt (2 At.) Chlor oder Brom auf. Liefert mit Benzoësäure bei 160° die Verbindung $C_{27}H_{12}O_3$. Ammoniak verwandelt das Naphtochinon in einen braunen, amorphen Körper. Mit primären Alkoholbasen entstehen aber krystallisirte, indifferente Körper. Die Reaktion verläuft unter Bildung von Hydronaphtochinon. $2C_{10}H_6O_2 + NH_2R = C_{10}H_5(NH.R)O_2 + C_{10}H_6(OH)_2$. Sekundäre Basen wirken schwerer, tertiäre gar nicht ein. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Benzolazo-*α*-Naphtol.

α-Naphtochinondichlorid, *αα*-Diketo-*ββ*-Dichlortetrahydronaphtalin $C_{10}H_6Cl_2O_2$ = . *B.* Man sättigt eine Lösung von 1 Thl. *α*-Naphtochinon in 15 Thln. Eisessig mit Chlor und lässt einige Zeit stehen (Zincke, Schmidt, *B.* 27, 2756).

— Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 176° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Natriumacetat entsteht Chlor-α-Naphtochinon. Liefert, beim Stehen mit Kalilauge, Chloroxynaphtochinon $C_{10}H_5ClO_3$.

α-**Naphtochinondibromid** $C_{10}H_6Br_2O_2$. *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Brom in eine Lösung von 1 Thl. Naphtochinon in 10 Thln. Eisessig (Zincke, Schmidt, *B.* 27, 2757). — Breite Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei 92° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Geht leicht in Brom-α-Naphtochinon über.

Naphtochinonchlorimid $C_{20}H_{10}NClO_3 = \begin{matrix} C_{10}H_5.O_2 \\ \cdot \\ C_{10}H_5\left<\begin{matrix} O \\ \cdot \\ NCl \end{matrix}\right. \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Behandeln von salzsaurem 4-Amino-α-Naphtol mit Chlorkalklösung (Hirsch, *B.* 13, 1910). — Hellbraune Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.: 85°. Explodirt bei 130°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure.

Naphtochinonphenyldiimid $N(C_6H_5):C_{10}H_6:NH$ s. 1,4-Naphtylendiamin.

α-**Naphtolblau**, α-**Naphtochinondimethylanilenimid**, **Dimethylaminophenonaphtazon** $C_{18}H_{16}N_2O = C_{10}H_6\left<\begin{matrix} N.C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ \cdot \\ O \end{matrix}\right.$. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Nitrosodimethylanilin und α-Naphtol mit Zinkstaub oder Glykose; bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Dimethyl-p-Phenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ und α-Naphtol (Möhlau, *B.* 16, 2851). Beim Erwärmen von Dibrom-α-Naphtol mit einer wässerigen Lösung von Dimethyl-p-Phenylendiamin, unter zeitweiligem Zusatz von Soda oder Natron (M.). — *D.* Man reducirt die Lösung von 32,5 Thln. salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin in 2500 Thln. Wasser mit Zinkstaub, säuert die filtrirte Lösung mit HCl an, giefst die Lösung von 30 Thln. salzsaurem α Naphtylamin in 500 Thln. Wasser hinzu und dann eine Lösung von 30 Thln. $K_2Cr_2O_7$ in 500 Thln. H_2O. Den gebildeten Niederschlag filtrirt man ab und mischt ihn mit 500 Thln. H_2O, 50 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,4) und 100 Thln. einer 10procentigen Glykoselösung, erwärmt einige Zeit auf 80° und leitet in die filtrirte Lösung Luft (Möhlau, *B.* 18, 2917). — Blauviolette, bronzeglänzende Krystalle (aus Alkohol). Absorptionsspektrum: *A.* 289, 129. Unlöslich in Wasser, in Alkohol leichter als in Aether löslich. Löst sich in Säuren mit gelber Farbe; die Lösung hält bald α-Naphtochinon-p-Dimethylaminoanilin.

Verbindung $C_{27}H_{12}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Naphtochinon mit 3 Thln. Benzoësäure auf 160° (Japp, Miller, *Soc.* 39, 221). $2C_{10}H_6O_2 + C_7H_6O_2 = C_{27}H_{12}O_3 + 3H_2O$. Den gleichzeitig entstehenden Farbstoff entfernt man durch Auskochen mit Anilin. Entsteht nicht bei der Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Naphtochinon. — Hellröthlichbraune, kleine Nadeln. Schmilzt oberhalb 360°. Unlöslich in den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln und in Natronlauge; löst sich bei 300° in Anilin. Wird von Chromsäuregemisch oxydirt, ohne Benzoësäure zu liefern. Mit $KMnO_4$ entsteht Phtalsäure. HJ (mit Phosphor) ist bei 250° ohne Wirkung. Entwickelt mit Zinkäthyl bei 100° kein Gas.

Hydroxylaminderivate des α-Naphtochinons. α-**Naphtochinonoxim** siehe 4-Nitroso-α-Naphtol Bd. II, S. 860.

Dibromnaphtochinonoxim = **Bromnitroso-α-Naphtol** s. Bd. II, S. 862.

α-**Naphtochinondioxim** $C_{10}H_8N_2O_2 = C_{10}H_6(N.OH)_2$. *B.* Man vertheilt 1 Thl. 4-Nitroso-α-Naphtol in 500 Thln. Wasser, fügt 2 Mol. $NH_3O.HCl$ hinzu und so viel Alkohol, dass sich beim Erwärmen Alles löst, und kocht 2 Tage lang (Nietzki, Guiterman, *B.* 21, 433). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 207° unter Zersetzung. Wird von rothem Blutlaugensalz und Kali zu 1,4 Dinitrosonaphtalin oxydirt.

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}N_2O_4 = C_{10}H_6(N.OC_2H_3O)_2$. *B.* Aus Naphtochinondioxim und Essigsäureanhydrid (Nietzki, Guiterman, *B.* 21, 433). — Verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt: 160°.

2-Chlornaphtochinon $C_{10}H_5ClO_2$. *B.* Nebenprodukt der Darstellung von 2,3-Dichlornaphtochinon aus 2,4-Dinitronaphtol mit HCl und $KClO_3$ (Plagemann, *B.* 15, 485). Beim Erwärmen von 2,4-Dichlor-α-Naphtol mit CrO_3 und Eisessig (Cleve, *B.* 21, 873). Beim Kochen von Trichlorketonaphtalin (S. 170) mit wasserhaltigem Alkohol oder Eisessig (Zincke, Kegel, *B.* 21, 1038). $C_{10}H_5Cl_3O + H_2O = C_{10}H_5ClO_2 + 2HCl$. Bei der Oxydation von 1,2,4-Trichlornaphtalin mit CrO_3 und Eisessig (Cleve, *B.* 23, 955). Beim Kochen von α-Naphtochinondichlorid mit Natriumacetat und Eisessig (Zincke, Schmidt, *B.* 27, 2757). — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Giebt, mit Anilin, Chloranilino-α-Naphtochinon $C_{10}H_4ClO_2.NH.C_6H_5$ (Schmelzp.: 202—203°).

Dichlornaphtochinon $C_{10}H_4Cl_2O_2$ a. α-2,3-Dichlornaphtochinon. *B.* Bei ¾stündigem Kochen von 100 g Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ mit 600 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (LAURENT, *A.* 35, 299; HELBIG, *B.* 28, 505). Beim Behandeln einer essigsauren Naphtalinlösung mit CrO_2Cl_2 (CARSTANJEN, *B.* 2, 633). Beim Behandeln von 2,4-Dinitro-α-Naphtol mit HCl und $KClO_3$ (GRAEBE, *A.* 149, 3). Beim Behandeln von 2,3-Dichlor-α-Naphtol mit CrO_3 und Eisessig (CLAUS, KNYRIM, *B.* 18, 2928). Durch Oxydation von v-Tetrachlornaphtalin (Schmelzp.: 140°) mit HNO_3 oder mit CrO_3 (CLAUS, MIELCKE, *B.* 19, 1184). Beim Erhitzen von Pentachlortetrahydronaphtenon $C_{10}H_5Cl_5O$ (S. 164) mit verd. Alkohol oder mit verd. Essigsäure auf 120—130° (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1045). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 1,4-Naphtochinonchlorimid mit viel konc. HCl (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 249). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Chlor-α-Naphtochinon in Eisessig (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2757). — *D.* Ein Gemenge von 1 Thl. 2,4-Dinitro-α-Naphtol und 3—4 Thln. $KClO_3$ wird in Salzsäure (gleiche Volume rohe Säure und Wasser) eingetragen. Zuletzt giebt man noch so lange $KClO_3$ hinzu, bis das gebildete rothgelbe Oel sich in gelbe Krystalle verwandelt. Diese werden erst mit heifsem Wasser, dann mit kaltem Wasser gewaschen und endlich aus Alkohol umkrystallisirt (GRAEBE). Man übergiefst (1 Thl.) salzsaures α-Amino-α-Naphtol mit (5 Thln.) Eisessig und leitet, unter Kühlung, Chlor ein, bis die Lösung stark nach Chlor riecht. Das abgeschiedene Dichlornaphtochinon krystallisirt man aus heifsem Eisessig um (ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 371). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 189° (GRAEBE); 196° (HELBIG). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heifsem Alkohol. Kalte Natronlauge wirkt langsam ein; löst sich leicht in kochender Natronlauge, mit carmoisinrother Farbe, unter Bildung von Chloroxynaphtochinon. Wird beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) langsam in Phtalsäure verwandelt; daneben entsteht etwas Trichlornaphtochinon. SO_2 wirkt sehr schwer ein. Alkalisulfite bewirken aber sehr leicht die Bildung einer Oxynaphtochinonsulfonsäure. Beim Erhitzen mit HJ und Phosphor tritt Reduktion zu Dichlorhydronaphtochinon ein. Sehr leicht erfolgt diese Reduktion auch durch Sn und HCl, dabei wird aber auch zugleich ein Theil des Chlors gegen Wasserstoff ausgetauscht. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200° entsteht 1,2,3,4,8-Pentachlornaphtalin. Beim Erhitzen mit Braunstein und konc. HCl auf 160° entsteht Tetrachlor-α-Diketohydronaphtalin $C_{10}H_4Cl_4O_2$. Mit Kaliumnitrit entsteht Nitrooxynaphtochinon. Liefert mit Anilin Chloranilinonaphtochinon. Aehnlich verläuft die Einwirkung von primären und sekundären Basen überhaupt. [Es gelingt nicht, das andere Chloratom zu eliminiren.] Die gebildeten Amine lösen sich in, mit einigen Tropfen versetzter, Natronlauge mit rother oder tiefvioletter Farbe. Beim Kochen mit Natron oder Säuren zerfallen sie in Choroxynaphtochinon und die Basen (PLAGEMANN, *B.* 15, 484). Mit Diphenylamin verbindet sich Dichlornaphtochinon nicht.

Dichlornaphtochinondiimid $C_{10}H_6Cl_2N_2$. *B.* Beim Versetzen einer kalten Lösung von 1,4-Naphtylendiamin in überschüssiger Salzsäure mit Chlorkalklösung (FRIEDLÄNDER, *B.* 22, 591). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136—137°. Riecht intensiv nach Chinon. Wird von $SnCl_2$ in 1,4-Naphtylendiamin zurückverwandelt. Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung mit konc. HCl scheidet sich 2,3-Dichlornaphtochinon aus.

b. β-Dichlornaphtochinon. Nebenprodukt der Darstellung von 2,3-Dichlornaphtochinon aus 2,4-Dinitro-α-Naphtol (PLAGEMANN). — Schmelzp.: 152—153°.

c. 5,8-(p-)Dichlornaphtochinon. *B.* Entsteht, neben Dichlorphtalid, beim Versetzen einer Lösung von 10 g 1,4-Dichlornaphtalin in 150 ccm Eisessig mit einer Lösung von 30—35 g CrO_3 in 300—400 ccm Eisessig (GUARESCHI, *B.* 19, 1155). Man verdünnt mit dem 7—8fachen Volumen Wasser und krystallisirt das gefällte Dichlornaphtochinon aus Alkohol um. — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. Sublimirt in Nadeln. Löslich in Aether.

Anilid $C_{16}H_{10}ClNO_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_4Cl.O_2$. *B.* Beim Behandeln von 5,8-Dichlornaphtochinon mit Anilin (GUARESCHI, *B.* 19, 1156). — Granatrothe Nadeln. Schmelzp.: 183—185°.

d. 7,8-Dichlornaphtochinon. *B.* Bei der Oxydation einer eisessigsauren Lösung von 1,2-Dichlornaphtalin mit CrO_3, gelöst in Eisessig (HELLSTRÖM, *B.* 21, 3269). — Sublimirt in langen, gelben Nadeln. Schmelzp.: 181°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

e. Dichlornaphtochinon. *B.* Beim Behandeln von 2,6-Dichlornaphtalin mit CrO_3 und Essigsäure (CLAUS, MÜLLER, *B.* 18, 3073). Man krystallisirt das Rohprodukt aus Benzol und Ligroïn um, wobei man die ersten Krystallisationen, welche Dichlornaphtalin enthalten, entfernt. Den Rest an diesem Körper entfernt man durch Sublimiren bei 115 bis 120°. Bei 125—130° sublimirt dann Dichlornaphtochinon. — Feine, intensiv gelbe

Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Liefert, mit alkoholischem Kali, Chloroxynaphtochinon. Mit Anilin entsteht Chlornaphtochinonanilid.

Trichlornaphtochinon $C_{10}H_3Cl_3O_2$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von 2,3-Dichlornaphtochinon mit rauchender Salpetersäure (CLAUS, SPRUCK, *B.* 15, 1403; CLAUS, LIPPE, *B.* 16, 1017). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 250°. Sublimirt in Nadeln. Leicht löslich in heißem Alkohol; versetzt man die Lösung mit Wasser, so fallen farblose Blättchen eines Hydrates (?) aus, die bei 95° schmelzen. Löst sich in alkoholischer Natronlösung mit intensiv rother Farbe; aus der Lösung fällen Säuren farblose Krystalle.

Tetrachlornaphtochinon $C_{10}H_2Cl_4O_2 = C_6Cl_4.C_4H_2O_2$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen von 1 Thl. 1,2,3,4,8-Pentachlornaphtalin mit 8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5), im Rohr, auf 110—120° (CLAUS, LIPPE, *B.* 16, 1018). — Lange, glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Sublimirt unzersetzt. Löst sich in Alkalien unter Bildung von Metallchloriden. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200°, Heptachlornaphtalin. Wandelt sich beim Erhitzen mit konc. Salpetersäure, im Rohr, in Tetrachlorphtalsäure um. Mit alkoholischem Kali entsteht Trichloroxynaphtochinon.

β-Pentachlornaphtochinon $C_{10}HCl_5O_2 = C_6Cl_4.C_4\langle{}^{OH}_{OCl}$. *B.* Entsteht, neben Tetrachlorphtalsäure, bei 5—6stündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von 1 Thl. β-Heptachlornaphtalin mit 12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (CLAUS, WENZLIK, *B.* 19, 1166). Man fällt mit Wasser, entzieht dem Niederschlage, durch alkoholhaltiges Wasser, die Tetrachlorphtalsäure und durch Alkohol von 90% das unveränderte Heptachlornaphtalin. — Goldgelbe Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 217°. Sublimirt in langen Nadeln. Wird von CrO_3 zu Tetrachlorphtalsäure oxydirt. Mit alkoholischem Kali entsteht Tetrachloroxynaphtochinon. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 250° wird Perchlornaphtalin gebildet. Anilin erzeugt Anilinotetrachlornaphtochinon.

Perchlornaphtochinon $C_{10}Cl_6O_2$. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Hexachlornaphtalin mit Salpetersäure (LAURENT, *Gm.* 7, 66). — Gelbe Blättchen (aus Aether). Schmilzt in hoher Temperatur und verflüchtigt sich fast unzersetzt. Unlöslich in Alkohol; sehr wenig löslich in siedendem Aether, ziemlich leicht in siedendem Steinöl. Wird von Alkalien in Pentachloroxynaphtochinon übergeführt.

2-Brom-α-Naphtochinon(1,4) $C_{10}H_5BrO_2$. *B.* Beim Kochen von α-Naphtochinondibromid mit Eisessig und Natriumacetat (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2758). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Benzol und Aether. Kalilauge erzeugt Bromoxynaphtochinon.

Dibromnaphtochinon $C_{10}H_4Br_2O_2$. a. α-Dibromnaphtochinon. *D.* Man erhitzt 1 Thl. α-Naphtol oder 2,4-Dinitro-α-Naphtol mit 2 Thln. Jod, 7 Thln. Brom und viel Wasser, am Kühler. Das Produkt wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1065). — Kleine Körner. Schmelzp.: 149,5°; die sublimirte Substanz schmilzt bei 151,5°. 1 Thl. löst sich bei 13° in 102 Thln. Alkohol (von 98%). Sehr wenig löslich in Aether, Benzol und kaltem Eisessig; leicht in siedendem Weingeist oder Eisessig. Sublimirt nicht ganz unzersetzt. Wird von Alkalien leicht zersetzt in HBr und Bromoxynaphtochinon.

b. 2,3-Dibromnaphtochinon. *D.* Man löst 1 Thl. α-Naphtochinon in 16 Thln. Eisessig, giebt 1/2 Thl. Jod und 2 1/2 Thle. Brom hinzu und erhitzt am Kühler. Ist die Reaktion beendet, so verjagt man, durch Kochen, das freie Brom und den Bromwasserstoff und wäscht das, beim Erkalten auskrystallisirte, Produkt mit Alkohol (MILLER, *Ж.* 16, 419; MELDOLA, HUGHES, *Soc.* 57, 809). Beim Stehen einer essigsauren Lösung von 4-Brom-2-Diazo-α-Naphtol mit Brom (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 57, 809). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 218°. Löst sich bei 14° in mehr als 1000 Thln. Alkohol (von 98%). Wenig löslich in Aether, Ligroïn und Essigsäure. Krystallisirt unverändert aus warmer, rauchender Salpetersäure. Liefert mit Anilin Bromanilinonaphtochinon.

c. 5,8-(?)-Dibromnaphtochinon. *B.* Entsteht, neben Dibromphtalid $C_8H_4Br_2O_2$, beim Vermischen der Lösung von 30 g 1,4-Dibromnaphtalin in 800 g Eisessig mit der Lösung von 60 g CrO_3 in 400 g Eisessig (GUARESCHI, *A.* 222, 280). Nach beendeter Reaktion erhitzt man 1 Stunde lang auf dem Wasserbade und fällt dann mit dem 4—5fachen Volumen Wasser. Hierbei bleibt Dibromphtalid gelöst. Das gefällte Dibromnaphtochinon wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171—173°. Sublimirt nicht unzersetzt, verflüchtigt sich aber mit Wasserdämpfen. 1 Thl. löst sich bei 16° in 200 Thln. Alkohol (von 95%).

Ist ein Derivat des β-Naphtochinons?

Tetrabromnaphtochinon $C_{10}H_2Br_4O_2$. a. *α*-Derivat. *B.* Beim Kochen von Pentabrom-*α*-Naphtol mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2489). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 265°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, reichlich in Benzol und Eisessig. Sublimirt in goldgelben Blättchen.

b. 2,3,5,8(?)-Derivat. *B.* Bei $1^1/_2$stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade der Lösungen von 1 g 1,4,6,7-Tetrabromnaphtalin in 120 g Eisessig und von 5 g CrO_3 in 90 g Eisessig (GUARESCHI, *G.* 16, 150). — Orangegelbe prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 221—225°. Sublimirt in gelben Nadeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

2-Aminonaphtochinon 1.4) $C_{10}H_7NO_2 = NH_2.C_{10}H_5O_2$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von Acetaminonaphtochinon (s. S. 376) mit Vitriolöl (MEERSON, *B.* 21, 2517). Beim Kochen von Aminonaphtochinonimid mit NH_3-haltigem Wasser (KEHRMANN, *B.* 27, 3338). Durch kalte, verd. Natronlauge wird das gleichzeitig gebildete Oximinonaphtol entfernt. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von 3-Jod-2-Aminonaphtochinon(1,4) mit $SnCl_2$ + HCl (KEHRMANN, MASCIONI, *B.* 28, 348). — Granatrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 202—203°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub, Triacetylaminonaphtohydrochinon. — $C_{10}H_7NO_2.H_2SO_4$. Röthliche Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

2-Amino-1-Naphtochinonoxim(4) $C_{10}H_8N_2O_2 = NH_2.C_{10}H_5:(N.OH).O$. *B.* Aus 1 Mol. 2-Amino-1,4-Naphtochinon, 2 Mol. $NH_3O.HCl$ und Natronlauge (+ Alkohol) (KEHRMANN, HERTZ, *B.* 29, 1419). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 220—230°. Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure (+ Alkohol) entsteht 1-Amino-2,4-Dioxynaphtalin.

Methylaminonaphtochinon $C_{11}H_9NO_2 = (NH.CH_3).C_{10}H_5O_2$. *D.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von *α*-Naphtochinon mit einer überschüssigen, durch Essigsäure neutralisirten, Lösung von Methylamin, verdunstet nahe zur Trockne, giebt dann Wasser hinzu, löst den Niederschlag in Alkohol und behandelt die Lösung mit Thierkohle (PLIMPTON, *Soc.* 37, 639). — Hellrothe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 232°. Leicht löslich in Alkohol.

Dimethylaminonaphtochinon $C_{12}H_{11}NO_2 = [N(CH_3)_2].C_{10}H_5O_2$. *D.* Durch Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von *α*-Naphtochinon mit essigsaurem Dimethylamin an der Luft (PLIMPTON). — Hellrothe Nadeln. Schmelzp.: 118°. Wird durch Sn und HCl leicht reducirt.

Aethylaminonaphtochinon $C_{12}H_{11}NO_2 = (NH.C_2H_5).C_{10}H_5O_2$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 139—140° (PLIMPTON). Sublimirt unzersetzt in langen, glänzenden Nadeln. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Ligroïn.

2-Anilinonaphtochinon $C_{16}H_{11}NO_2 = (NH.C_6H_5).C_{10}H_5O_2$. *B.* Entsteht nicht nur aus *α*-Naphtochinon und Anilin, sondern auch beim Stehen einer alkoholischen, mit Anilin versetzten, Lösung von *α*-Hydronaphtochinon, an der Luft (PLIMPTON). Beim Kochen von Oxynaphtochinon mit Essigsäure und Anilin (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 82). Entsteht, neben wenig Anilinonaphtochinon u. a. Körpern, bei 8stündigem Kochen von Benzolazo-*α*-Naphtol mit Eisessig oder beim Erhitzen auf 130° von Benzolazophenyl-*α*-Naphtylamin mit Essigsäure (von 80 %) (O. FISCHER, HEPP, *B.* 25, 2732). Bei kurzem Kochen von 3-Jod-2-Oxynaphtochinon mit Anilin und Eisessig (KEHRMANN, MASCIONI, *B.* 28, 348). — *D.* Man erwärmt eine alkoholische Lösung von (1 Thl.) Naphtochinon mit überschüssigem (2 Thle.) Anilin, fällt die Lösung mit Wasser und Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag aus wässerigem Alkohol um. — Glänzende, rothe, lange Nadeln. Schmelzp.: 190—191°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Alkohol, in Benzol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn; unlöslich in kalter Natronlauge; löst sich mit Purpurfarbe in alkoholischem Kali. Wird von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Zersetzt sich, beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Alkohol oder beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, in Anilin und Oxynaphtochinon. Mit Zn und HCl oder mit $(NH_4)_2S$ entsteht ein farbloses, unbeständiges Reduktionsprodukt. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Anilin (und Alkohol) auf 200°.

β-Anilinonaphtochinon-*α*-Anilid. Naphtochinondianilid $C_{22}H_{16}N_2O = (NH.C_6H_5).C_{10}H_5\left\langle\begin{matrix}O\\ \vdots\\ N.C_6H_5\end{matrix}\right.$ $(O:NH.C_6H_5:N.C_6H_5 = 1:2:4)$. *B.* Beim Erhitzen gleicher Theile Anilin und salzsauren *α*-Diiminonaphtols auf 100—130° (GOËS, *B.* 13, 124). $2C_6H_5.NH_2 + C_{10}H_8N_2O = 2NH_3 + C_{22}H_{16}N_2O$. Beim Erwärmen von 2-Nitroso-*α*-Naphtol oder *αα*-Diketotetrahydronaphtylenoxyd $C_{10}H_6O_3$ (ZINCKE, *B.* 25, 3607) mit Anilin und Essigsäure auf 100° (FUCHS, *B.* 8, 1023). $2C_6H_5.NH_2 + C_{10}H_6(NO)(OH) = C_{22}H_{16}N_2O + NH_3 + H_2O$. Durch Kochen einer mit überschüssigem Anilin versetzten, heifsen, alkoholischen Lösung von *β*-Naphtochinon. Entsteht auch aus dem Monoanilid und dessen Aethern durch Er-

hitzen mit Anilin und Essigsäure (ZINCKE, *B.* 15, 481). Durch Kochen einer essigsauren Lösung von Oxynaphtochinonäthyläther (ZINCKE, *B.* 14, 1900) oder Oximinonaphtol (ZINCKE, *B.* 15, 481) mit Anilin. Beim Erhitzen von 2,4-Dibrom-*α*-Naphtol mit Anilin (MELDOLA, *Soc.* 45, 156). Beim Behandeln von 1,4-Naphtochinonchlorimid oder 1-Naphtochinon-2-Chlorimid (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 243) oder von Trichlorketonaphtalin $C_{10}H_5Cl_3O$ (S. 170) mit Anilin (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1039). Beim Erhitzen von 2-Nitroso-*α*-Naphtol, von 1-Nitroso-*β*-Naphtol oder von Naphto-*β*-Imino-*α*-Oxim $C_{10}H_8N_2O$ (s. Bd. II, S. 596) mit Anilin und Eisessig (BRÖMME, *B.* 21, 393). Durch Erhitzen von Benzolazo-*α*-Naphtol (oder Benzolazo-*α* Naphtylamin, Nitrosophenyl-*α*-Naphtylamin, Benzolazoäthyl-*α*-Naphtylamin) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 100° (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 679; *A.* 256, 234). Hierbei wird gleichzeitig ein Körper $C_{34}H_{28}N_4$ gebildet, der bei 191° schmilzt und sich sehr schwer in Alkohol löst (F., H.). Beim Schmelzen von p-Chlorbenzolazo-*α*-Naphtol mit Anilin (F., H.). — *D.* Man erhitzt eine essigsaure Lösung von salzsaurem Diiminonaphtol mit Anilin (ZINCKE, *B.* 15, 481). — Lange, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 187° (kor.). Sublimirt, in kleinen Mengen, unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol. **Unlöslich in verdünnten Säuren. Leicht löslich in koncentrirten Säuren mit violetter** Farbe. Löst sich in Essigsäure mit tiefvioletter Farbe, unter Bildung eines Acetates, das aber schon durch Wasser fast völlig zerlegt wird. Unlöslich in verdünnter Natronlauge (Unterschied und Trennung von Naphtochinonmonoanilid). Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. Wird von alkoholischer Schwefelsäure, beim Kochen, sehr langsam zersetzt, unter Abscheidung von Oxynaphtochinon. Salpetrige Säure, koncentrirte Salpetersäure und Brom wirken substituirend. Reduktionsmittel bewirken die Bildung farbloser Verbindungen, die sich an der Luft schnell röthen. Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure auf 150° erfolgt Spaltung in Anilin und Anilino-*α*-Naphtochinon; bei 180° wird Oxynaphtochinon gebildet. **Zerfällt, beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, in Naphtalin und Anilin. — Die Salze sind goldgrün bis** schwarzviolett und in Alkohol unzersetzt löslich; Wasser spaltet die Salze in freie Säure **und Naphtochinondianilid.**

Salze: ZINCKE, *B.* 15, 483. —**$C_{22}H_{16}N_2O.HCl$. Goldgrüne Krystalle oder Blättchen.** Sehr leicht löslich in Alkohol mit violetter Farbe. — $(C_{22}H_{16}N_2O.HCl)_2.ZnCl_2$. Breite, schwarzgrüne Blättchen oder Krystalle. Wird von Alkohol zerlegt. — $(C_{22}H_{16}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, braune Blättchen, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (GOES). Violettes **Krystallpulver (BRÖMME). — $C_{22}H_{16}N_2O.HJ$. Schwarze Nädelchen; sehr beständig. — $C_{22}H_{16}N_2O.H_2SO_4$. Rothbraun, metallglänzend.**

Dichloranilinonaphtochinonanil $C_{22}H_{14}Cl_2N_2O$. *B.* Beim Schmelzen von Nitroso-*α*-Naphtol oder Nitroso-*β*-Naphtol mit p-Chloranilin und salzsaurem p-Chloranilin (O. FISCHER, **HEPP, *B.* 21, 681). Entsteht auch aus Benzolazo-*α*-Naphtol und p-Chloranilin (F., H.). — Schmelzp.: 217—218°.**

Dibromanilinonaphtochinonanil $C_{22}H_{14}Br_2N_2O$. *B.* Beim Schmelzen von Nitroso-*α*-Naphtol oder Nitroso-*β*-Naphtol mit p-Bromanilin und salzsaurem p-Bromanilin (FISCHER, **HEPP). — Lange, rothe, verfilzte Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 235°. Aeufserst schwer löslich in Alkohol, leichter in kochendem Benzol.**

p-Bromanilinonaphtochinon $C_{16}H_{10}BrNO_2 = NH(C_6H_4Br).C_{10}H_5O_2$. *B.* Beim Behandeln von *α*-Naphtochinon oder Oxynaphtochinon mit p-Bromanilin; beim Kochen von p-Bromanilinobromnaphtochinon mit alkoholischem Kali (BALTZER, *B.* 14, 1902). — Rothe Nadeln (aus Essigsäure oder Toluol). Schmelzp.: 266—269°. Zerfällt, durch Alkalien **oder Säuren, in Oxynaphtochinon und p-Bromanilin.**

Nitranilinonaphtochinon $C_{16}H_{10}N_2O_4 = NH(C_6H_4.NO_2).C_{10}H_5O_2$. a. o-Nitranilid. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen von a-Naphtochinon mit o-Nitranilin und wenig Eisessig auf 120° (LEICESTER, *B.* 23, 2797). — Strohgelbe Krystalle (aus Alkohol). Alkoholisches **$(NH_4)_2S$ erzeugt Naphtochinonphenazin $C_{16}H_8N_2O_2$.**

Naphtochinonphenazin $C_{16}H_8N_2O_2 = C_{10}H_4O_2\langle{N \atop N}\rangle C_6H_4$. *B.* Aus o-Nitranilino-*α* Naphtochinon mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ bei 100° (LEICESTER, *B.* 23, 2797). — Grüne **Blättchen (aus Alkohol).**

b. m-Nitranilid. *B.* Durch längeres Kochen von *α*-Naphtochinon mit m-Nitranilin und Alkohol (BALTZER, *B.* 14, 1904). — Gleicht dem p-Nitranilid. Schmilzt oberhalb 270°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig.

c. p-Nitranilid. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Anilino-naphtochinon mit salpetriger Säure oder mit rauchender Salpetersäure; beim Kochen von *α*-Naphtochinon mit p-Nitranilin und Alkohol oder von Oxynaphtochinon mit p-Nitranilin

und Eisessig (BALTZER). — Flache, rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 270°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in heifsem Toluol und Eisessig, leicht in Vitriolöl; unlöslich in Soda. Wird, beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure, langsam zerlegt in Oxynaphtochinon und p-Nitranilin.

Naphtochinonphenylendiamin $C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_{10}H_5O_2.NH.C_6H_4.NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von p-Nitranilinonaphtochinon mit alkoholischem Schwefelammonium (BALTZER). — Feine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—177°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Toluol. Liefert, bei der Spaltung, Oxynaphtochinon.

p-Dinitroderivat $C_{22}H_{14}N_4O_5 = NH.C_6H_4(NO_2).C_{10}H_5 \langle {O \atop N.C_6H_4(NO_2)}$. *B.* Beim Eintragen von Anilinonaphtochinonanilid in Salpeterschwefelsäure (BRÖMME, *B.* 21, 394); aus den Nitrosonaphtolen mit p-Nitranilin und Essigsäure (BRÖMME). — Schmelzp.: 143°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Löslich in Natronlauge.

Aethylanilinonaphtochinon $C_{18}H_{15}NO_2 = N(C_2H_5)(C_6H_5).C_{10}H_5O_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 2 Thln. α-Naphtochinon, 5 Thln. Eisessig und 3 Thln. Aethylanilin (ELSBACH, *B.* 15, 1810). Daneben entsteht ein gelblichgrüner, krystallinischer Körper $C_{20}H_{10}O_4$ (α-Dinaphtodichinon?), der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Man versetzt, nach beendeter Reaktion, die Flüssigkeit mit etwas Alkohol, filtrirt und krystallisirt die aus dem Filtrate sich ausscheidenden Krystalle aus Alkohol um. — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge, löslich in Eisessig und Alkohol mit violetter, in Aether mit rosa Farbe. Wird von koncentrirter Natronlauge schwer angegriffen. Schwache Base. — $C_{18}H_{15}NO_2.HCl$. Fällt in hellgelben Nadeln aus, wenn eine ätherische Lösung von Aethylanilinonaphtochinon mit salzsäurehaltigem Aether versetzt wird. Schmilzt unter Zersetzung bei 225—230°. Unlöslich in Aether, wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

Diphenylaminonaphtochinon $C_{22}H_{17}NO_2$ (?) = $[N(C_6H_5)_2 C_{10}H_5O_2$. *B.* Diphenylamin verbindet sich mit α-Naphtochinon nur bei Gegenwart von HCl. Die Lösung beider Körper in Alkohol wird mit starker Salzäure (10 ccm auf je 5 g Naphtochinon) versetzt, 20 Minuten lang im Wasserbade gekocht und dann mit Wasser gefällt. Den Niederschlag löst man in Alkohol, fällt die heifse Lösung mit HCl, erwärmt den Niederschlag mit Sodalösung und fällt ihn dann wiederholt, aus seiner Lösung in Benzol, durch Ligroïn. Schliefslich wird die Verbindung aus Alkohol umkrystallisirt (PLIMPTON, *Soc.* 37, 642). — Purpurfarbene Nadeln. Schmelzp.: 164°. Wird von wässeriger, schwefliger Säure bei 150° in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das an der Luft wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeht.

Acetylderivat $C_{24}H_{19}NO_3 = C_{22}H_{16}(C_2H_3O)NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenylaminonaphtochinon mit Essigsäureanhydrid auf 120° (P.). — Kleine, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 172—173°.

Toluidonaphtochinon $C_{17}H_{13}NO_2 = NH(C_6H_4.CH_3).C_{10}H_5O_2$. a. o-Derivat. *B.* Aus o-Toluidin und α-Naphtochinon. Wird leichter rein erhalten durch Kochen von Oxy-α-Naphtochinon mit (2 Thln.) o-Toluidin und etwas Alkohol (ELSBACH, *B.* 15, 689). — Hellrothe, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—142°. Unlöslich in Alkalien.

b. p-Derivat. *B.* Aus α-Naphtochinon und p-Toluidin (PLIMPTON). Beim Erhitzen von Oxynaphtochinon mit p-Toluidin und Alkohol (ELSBACH). Beim Erhitzen von p-Toluido-β-Naphtochinon mit Eisessig auf 150° (ELSBACH). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 200° (P.); 202—203° (E.). Unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge; löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe.

m-Nitro-p-Toluidonaphtochinon $C_{17}H_{12}N_2O_4 = C_{10}H_5O_2.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 120° von α-Naphtochinon mit 3-Nitro-p-Toluidin und wenig Eisessig (LEICESTER, *B.* 23, 2797). — Orangerothe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Alkoholisches $(NH_4)_2S$ erzeugt α-Naphtochinontolazin $C_{17}H_{10}N_2O_2$.

Naphtochinontolazin $C_{17}H_{10}N_2O_2 = C_{10}H_4O_2 \langle {N \atop N} \rangle C_6H_3.CH_3$. *B.* Aus m-Nitro-p-Toluidonaphtochinon mit alkoholischem $(NH_4)_2S$ bei 100° (LEICESTER, *B.* 23, 2797). — Stahlblaue, grünschimmernde Blättchen (aus Alkohol).

Acetaminonaphtochinon $C_{12}H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_5O_2$. *B.* Diamino-α-Naphtoltriacetat $C_6H_3O_2.C_{10}H_5(NH.C_2H_3O)_2$ löst sich langsam in verdünnter Kalilauge. Säuert man die Lösung mit HCl an und giebt $FeCl_3$ hinzu, so fällt Acetaminonaphtochinon aus (MEERSON, *B.* 21, 1196). Diacetimino-α-Naphtol löst sich in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) unter Bildung von Acetaminonaphtochinon (MEERSON). Aus 2-Acetamino-1,4-Naphtohydrochinon und $FeCl_3$ (KEHRMANN, *B.* 27, 3344). — Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus

Alkohol). Schmilzt bei 198° unter Zersetzung (M.); Schmelzp.: 202° (K.). Mit Vitriolöl entsteht Aminonaphtochinon.

4-Oxim $C_{12}H_{10}N_2O_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_5(N.OH).O$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 195—200°, ohne zu schmelzen (KEHRMANN). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von $SnCl_2$ (+ HCl) in 2,4-Diaminonaphtol(1) übergeführt.

Bromacetaminonaphtochinon $C_{12}H_8BrNO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_4BrO_2$ (?). *B.* Aus Acetaminonaphtochinon und Brom, gelöst in Eisessig (MEERSON, *B.* 21, 1199). — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 205° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol.

Methylaminochlornaphtochinon $C_{11}H_8ClNO_2 = NH(CH_3).C_{10}H_4ClO_2$. *D.* Aus 2,3-Dichlornaphtochinon und Methylamin, in alkoholischer Lösung (PLAGEMANN, *B.* 15, 485). — Röthlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Alkohol.

Dimethylaminochlornaphtochinon $C_{12}H_{10}ClNO_2 = N(CH_3)_2.C_{10}H_4ClO_2$. *B.* Aus 2,3-Dichlornaphtochinon und Methylamin (PLAGEMANN). — Scharlachrothe Nadeln. Schmelzpunkt: 85°. Leicht löslich in Alkohol.

Aethylaminochlornaphtochinon $C_{12}H_{10}ClNO_2 = NH(C_2H_5).C_{10}H_4ClO_2$. *B.* Aus 2,3-Dichlornaphtochinon und Aethylamin (PLAGEMANN). — Bräunlichrothe Nadeln. Schmelzpunkt: 110°. Leicht löslich in Alkohol.

Anilinochlornaphtochinon $C_{16}H_{10}ClNO_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_4ClO_2$. a. *α*-Derivat. *B.* Aus 2,3-Dichlornaphtochinon (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 189) oder 2-Chlor-*α*-Naphtochinon (CLEVE, *B.* 21, 893; ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1039) mit Anilin und Alkohol, in der Wärme. — Lange, kupferrothe Nadeln. Schmelzp.: 202°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, leicht in heifsem Eisessig. Löst sich in Alkalien mit tiefvioletter Farbe. Löslich in Vitriolöl mit fuchsinrother Farbe. Wird von Zinnchlorür zu Chloranilinohydronaphtochinon reducirt.

Nitrosoderivat $C_{16}H_9ClN_2O_3 = N(NO)(C_6H_5).C_{10}H_4ClO_2$. *D.* Man leitet einen langsamen Strom von salpetriger Säure auf, in wenig Eisessig suspendirtes, Anilinochlornaphtochinon, mit der Vorsicht, dass das Gemisch sich nicht zu hoch erhitzt. Dann wird sofort mit Wasser gefällt, der Niederschlag gewaschen, gepresst, über H_2SO_4 getrocknet und aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt (PLAGEMANN, *B.* 16, 895). — Gelbe, breite Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Benzol. Liefert, beim Auflösen in heifsem Eisessig, p-Nitranilinochlornaphtochinon. Wandelt sich, beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge, in Anilinooxynaphtochinon um.

b. *β*-Derivat. *B.* Durch Kochen von Dichlornaphtochinon (Schmelzp.: 149°) mit Anilin und Alkohol (CLAUS, MÜLLER, *B.* 18, 3075). — Dunkelrothviolette Kryställchen. Schmelzp.: 155°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

β-Chloranilinonaphtochinonanilid $C_{22}H_{15}ClN_2O = NH(C_6H_5).C_{10}H_4Cl\left\langle{O \atop N.C_6H_5}\right.$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen, essigsauren Lösung von 2,2,3,4,4-Pentachlortetrahydronaphtenon (S. 164) mit überschüssigem Anilin (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1046). — Tiefrothe, glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol. Zerfällt, beim Kochen Alkohol und HCl, leicht in Chloranilinonaphtochinon und Anilin. — $(C_{22}H_{15}ClN_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, schwarzviolette, metallglänzende Blättchen.

p-Bromanilinochlornaphtochinon $C_{16}H_9ClBrNO_2 = NH(C_6H_4Br).C_{10}H_4ClO_2$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemenges von 2,3 Dichlornaphtochinon, p-Bromanilin und Eisessig auf 170—180°; durch Uebergiefsen von, in CS_2 vertheiltem, Anilinochlornaphtochinon mit Brom (PLAGEMANN, *B.* 15, 486). — Kirschroth. Schmelzp.: 262°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Nitranilinochlornaphtochinon $C_{16}H_9ClN_2O_4 = NH(C_6H_4.NO_2).C_{10}H_4ClO_2$.

a. m-Nitroderivat. *B.* Aus 2,3-Dichlornaphtochinon und m-Nitranilin (PLAGEMANN, *B.* 15, 485). — Gelbrothe, schwerlösliche Nadeln. Schmelzp.: 245°.

b. p-Nitroderivat. *B.* Aus p-Nitranilin und 2,3-Dichlornaphtochinon; beim Erwärmen einer essigsauren Lösung von Anilinochlornaphtochinon mit Salpetersäure (PLAGEMANN, *B.* 15, 485). Beim Erhitzen des Nitrosoderivates von Anilinochlornaphtochinon mit Eisessig (PLAGEMANN, *B.* 16, 895). — Ziegelrothe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 282°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Eisessig.

o-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{12}ClNO_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_{10}H_4ClO_2$. a. *α*-Derivat. *D.* Aus 2,3-Dichlornaphtochinon und o-Toluidin (PLAGEMANN, *B.* 15, 487). — Kupferroth, metallglänzend. Schmelzp.: 152°.

b. β-Derivat. *B.* Aus Dichlornaphtochinon (Schmelzp.: 149°) und o-Toluidin (Claus, Müller, *B.* 18, 3075). — Schmelzp.: 175°.

Brom-o-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClBrNO_2 = CH_3.C_6H_3Br.NH.C_{10}H_4ClO_2$. *D.* Durch Bromiren von o-Toluidochlornaphtochinon (Plagemann, *B.* 15, 487). — Kirschroth. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in Natronlauge mit tiefvioletter Farbe.

Nitro-o-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClN_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.C_{10}H_4ClO_2$. *D.* Durch Nitriren von o-Toluidochlornaphtochinon (Plagemann, *B.* 15, 487). — Ziegelroth. Schmelzp.: 230°.

p-Toluidochlornaphtochinon $CH_3.C_6H_4.NH.C_{10}H_4ClO_2$. a. α-Derivat. *D.* Aus 2,3-Dichlornaphtochinon, p-Toluidin und Alkohol oder Eisessig (Plagemann, *B.* 15, 487). — Metallglänzende, carmoisinrothe Prismen. Schmelzp.: 196°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Löslich in Natron mit tiefvioletter Farbe.

b. β-Derivat. *B.* Aus Dichlornaphtochinon (Schmelzp.: 149°) und p-Toluidin (Claus, Müller, *B.* 18, 3075). — Schmelzp.: 164°.

Brom-p-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClBrNO_2 = CH_3.C_6H_3Br.NH.C_{10}H_4ClO_2$. *D.* Durch Eintragen von Brom in, mit CS_2 übergossenes, p-Toluidochlornaphtochinon (Plagemann, *B.* 15, 487). — Kirschrothe, seideglänzende, pilzförmig zusammengewachsene Nädelchen. Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Die Lösung in Natron ist tief violett gefärbt.

Nitro-p-Toluidochlornaphtochinon $C_{17}H_{11}ClN_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.C_{10}H_4ClO_2$. *D.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von p-Toluidochlornaphtochinon mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (Plagemann, *B.* 15, 487). — Ziegelrothe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 236—240°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Anilinodichlornaphtochinon $C_{16}H_9Cl_2NO_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_4Cl_2O_2$. a. Derivat aus Trichlornaphtochinon. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Trichlornaphtochinon (erhalten durch Oxydation von Trichlornaphtalin [aus β-Naphtol-β-Disulfonsäure und PCl_5]) mit Anilin (Claus, Schmidt, *B.* 19, 3178). — Rothviolette Blättchen. Schmelzp.: 228°. Schwer löslich in Alkohol.

b. Anilino-7,8-Dichlornaphtochinon. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 7,8-Dichlornaphtochinon mit Anilin (Hellström, *B.* 21, 3270). — Sublimirt in karmoisinrothen Nadeln mit grüner Bronzefarbe. Schmelzp.: 254—255°. Sehr schwer löslich in Eisessig und noch schwerer in Alkohol.

Anilinotetrachlornaphtochinon $C_{16}H_7Cl_4NO_2 = C_6Cl_4.C_4\begin{cases}O.NH(C_6H_5)\\O.H\end{cases}$. *B.* Beim Kochen von β-Pentachlornaphtochinon mit Anilin und Alkohol (Claus, Wenzlik, *B.* 19, 1169). — Dunkelrothe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 240°.

Bromaminonaphtochinon $C_{10}H_6BrNO_2 = C_6H_4\begin{cases}CO.C.NH_2\\CO.C.Br\end{cases}$. *B.* Beim Kochen von β-Bromaminonaphtochinonimid $C_{10}H_7BrN_2O$ (S. 379) mit viel Wasser, unter mehrmaligem Zusatz von etwas H_2SO_4, bis die Lösung nicht mehr durch NH_3 gefällt wird (Zincke, Gerland, *B.* 20, 1514). — Intensiv orangefarbene, seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 205°. Sublimirt unzersetzt. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Alkalien, in NH_3 und Bromoxy-α-Naphtochinon. Brom erzeugt die Verbindung $C_{10}H_6Br_2O_4$ u. a. Körper.

Acetylderivat $C_{12}H_8BrNO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_4BrO_2$. Schwefelgelbe Blättchen. Schmelzp.: 136—137° (Zincke, Gerland).

Isomere (?) Verbindung s. S. 377.

Anilinobromnaphtochinon $C_{16}H_{10}BrNO_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_4BrO_2$. a. α-Derivat $C_6H_4\begin{cases}CO.C.Br\\CO.C.NH.C_6H_5\end{cases}$ (?). *B.* Aus Bromoxynaphtochinon und Anilin (Baltzer, *B.* 14, 1902). Beim Behandeln von Brom-β-Naphtochinon (Schmelzp.: 200°) mit Anilin und Eisessig (Brömme, *B.* 21, 389). — Rubinrothe, vier- und achtseitige Prismen. Schmelzp.: 165—166°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol und heifser Essigsäure. Zerfällt, schon beim Lösen in kalter Natronlauge, in Anilin und Bromoxynaphtochinon.

b. Anilino-2,3-Bromnaphtochinon. *B.* Beim Kochen von 10 Thln. 2,3-Dibromnaphtochinon mit 10 Thln. Anilin und 400 Thln. Alkohol (Miller, *Ж.* 16, 420). Aus Brom-α-Naphtochinon und Anilin in alkoholischer Lösung (Zincke, Schmidt, *B.* 27, 2758). — Rothe, metallglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 194°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge oder mit verd. H_2SO_4, in Anilin und Bromoxynaphtochinon.

p-Bromanilinobromnaphtochinon $C_{16}H_9Br_2NO_2 = NH(C_6H_4Br).C_{10}H_4BrO_2$. *B.* Beim Behandeln von Anilinonaphtochinon mit (2 Mol.) Brom, in Gegenwart von CS_2 oder Eisessig; bei längerem Kochen von Bromoxychinon mit p-Bromanilin und Eisessig (BALTZER, *B.* 14, 1901). — Tiefrothe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 238 bis 240°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure, in p-Bromanilin und Bromoxynaphtochinon. Löst sich mit blauer Farbe in alkoholischem Kali und liefert, beim Kochen damit, Bromanilinonaphtochinon.

3-Jod-2-Aminonaphtochinon(1,4) $C_{10}H_6JNO_2 = NH_2.C_{10}H_4J.O_2$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von 3-Jod-2-Oxynaphtochinon(1,4)-Methyläther mit alkoholischem NH_3 (KEHRMANN, MASCIONI, *B.* 28, 348). — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 192—193°. Liefert, mit $SnCl_2$ + HCl, 2-Amino-1,4-Naphtochinon.

2-Anilino-3-Nitronaphtochinonanilid(1,4) $C_{22}H_{15}N_3O_3$ = $NH(C_6H_5).C_{10}H_4(NO_2)<^{O}_{N.C_6H_5}$. *B.* Bei der Einwirkung von Anilin auf 4-Chlor-3-Nitro-β-Naphtochinon (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3389). — Dunkelviolette, metallglänzende Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: 249—250°. Unlöslich in Alkalien.

Naphtochinonchlorimid $C_{10}H_6ClNO = C_6H_4<^{CO}_{C(NCl).CH}\overset{CH}{}$. *B.* Man versetzt eine eiskalte, mit HCl angesäuerte Lösung von 1 Thl. (reinem) 1,4-Aminonaphtolhydrochlorid in 50 Thln. Wasser rasch mit Chlorkalklösung, bis der entstandene Niederschlag eine rein eigelbe Farbe annimmt (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 239). — Haarfeine, eigelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 109,5°. Zersetzt sich bei 130—133°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Ligroïn und Benzol. Liefert mit $NaHSO_3$ (und Eisessig) eine Aminonaphtolsulfonsäure. Mit Eisessig + HCl entsteht bei 25—30° 2,3-Dichlor-1,4-Naphtochinon. Beim Erwärmen mit $NH_3O.HCl$ entsteht 4-Nitroso-1-Naphtol. Anilin erzeugt β-Anilinonaphtochinon-α-Anilid.

Aminonaphtochinonimid, Diiminonaphtol $C_{10}H_8N_2O = C_6H_4<^{CO}_{C(NH).CH}\overset{C.NH_2}{}$. *B.* Bei der Oxydation von 2,4-Diaminonaphtol(1) (MARTIUS, GRIESS, *A.* 134, 377). $C_{10}H_{10}N_2O + O = C_{10}H_8N_2O + H_2O$. — *D.* Man reducirt Dinitro-α-Naphtol mit Sn und HCl, fällt das gelöste Zinn durch Zinkstreifen und versetzt die vom Zink abgegossene Lösung mit Eisenchlorid. Das gefällte salzsaure Diiminonaphtol wird mit verd. Salzsäure gewaschen und dann durch NH_3 zerlegt (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 312). — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Geht, beim Erwärmen mit Wasser, in Oximinonaphtol $C_{10}H_7NO_2$ und etwas 2-Aminonaphtochinon(1,4) und mit Alkalien in Oxynaphtochinon $C_{10}H_6O_3$ über. Wie die Alkalien, so wirkt auch verdünnte Salzsäure bei 120°. Reduktionsmittel (H_2S, Natriumamalgam, Sn und HCl, Zn und H_2SO_4..) bewirken Reduktion zu Diamino-α-Naphtol. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Diphenyldiiminonaphtol. Liefert mit Brom die Verbindungen $C_{10}H_6Br_3NO_3$, Dibromdiketohydrinden $C_9H_4Br_2O_2$ u. s. w. Liefert, mit Essigsäureanhydrid (+ Natriumacetat), 2-Acetamino-1,4-Naphtochinon und 4-Acetamino-1,2-Naphtochinon (KEHRMANN, *B.* 27, 3346).

Salze: GRAEBE, LUDWIG. — $C_{10}H_8N_2O.HCl$. Dunkelrothe, metallgrünglänzende, monokline Säulen und Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in starker Salzsäure. — $(C_{10}H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, rothe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_8N_2O.H_2SO_4$. Rothe Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_8N_2O.H_2CrO_4$. Rothe Nadeln. 1 Thl. löst sich in 767 Thln. Wasser von 12,5°, viel leichter in heißem Wasser (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1316).

β-Bromamino-α-Naphtochinonimid $C_{10}H_7BrN_2O = C_6H_4<^{CO}_{C(NH).CBr}\overset{C.NH_2}{}$. *B.* Man zerreibt 10 g des Zinndoppelsalzes des 2,4-Diamino-α-Naphtols mit Eisessig und lässt langsam 5—6 ccm Brom zufließen (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 1513). Man wäscht das Produkt mit Eisessig, zerlegt es durch konc. NH_3 und krystallisirt es dann aus Alkohol um. — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 200,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in NH_3 und Bromaminonaphtochinon. Beim Kochen mit Alkalien erfolgt Spaltung in NH_3 und Bromoxynaphtochinonimid $C_{10}H_6BrNO_2$. Brom erzeugt die Verbindungen $C_{10}H_6Br_3NO_3$ und $C_9H_4Br_2O_2$. — Einsäurige Base. — $C_{10}H_7BrN_2O.HCl + 2H_2O$. Rothe Nadeln. — $(C_{10}H_7BrN_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Braune Nadeln (aus Alkohol).

Verbindung $C_{10}H_6Br_3NO_3 = CBr_3.CO.C_6H_4.C(NH).CO_2H$. *B.* Entsteht, neben Dibromdiketohydrinden $C_9H_4Br_2O_2$, beim Eintragen von überschüssigem Brom in eine

warme, wässerige Lösung von salzsaurem Aminonaphtochinonimid (KRONFELD, *B.* 17, 716). $C_{10}H_8N_2O + 6Br + 2H_2O = C_{10}H_6Br_3NO_3 + 3HBr + NH_3$. Der erhaltene gelbe, krystallinische Niederschlag wird mit $CHCl_3$ behandelt, wodurch der Körper $C_9H_4Br_2O_2$ in Lösung geht. Den Rückstand krystallisirt man zunächst aus Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und dann aus heifsem Alkohol oder Toluol um. Die Verbindungen $C_{10}H_6Br_3NO$ und $C_9H_4Br_2O_2$ entstehen auch bei der Einwirkung von Brom auf eine heifse, wässerige Lösung von Bromaminonaphtochinonimid $C_{10}H_7BrN_2O$ und auf Bromoxynaphtochinonimid (Z., G., *B.* 20, 3218). — Glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 213°. Zerfällt, bei stärkerem Erhitzen, in CO_2, Brom und den Körper C_9H_6BrNO. Wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien, schon in der Kälte, zersetzt, unter Bildung von Bromoform und Phtalimid.

Verbindung C_9H_6BrNO. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{10}H_6Br_3NO_3$ über den Schmelzpunkt oder besser mit Vitriolöl auf 140° (KRONFELD, *B.* 17, 718). $C_{10}H_6Br_3NO_3 = C_9H_6BrNO + CO_2 + Br_2$. — Lange, gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 237°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$, unlöslich in Wasser. Unzersetzt löslich in heifsen, verdünnten Alkalien. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkalien. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen CO_2, HBr, Phtalsäure und Brom.

Oxynaphtochinon $C_{10}H_6O_3 = OH.C_{10}H_5O_2$. a. 5-$\alpha$-Oxynaphtochinon, Juglon, Nucin. *B.* Bei der Oxydation des in den grünen Theilen des Wallnussbaumes vorkommenden α-Hydrojuglons (MYLIUS, *B.* 17, 2411; vgl. VOGEL, REISCHAUER, *J.* 1858, 533; R., *B.* 10, 1544). Bei eintägigem Stehen von 1,5- oder 1,8-Dioxynaphtalin $C_{10}H_6(OH)_2$ mit Chromsäuregemisch (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 20, 939). Beim Stehen einer Lösung von α-Naphtochinon in verd. Natronlauge an der Luft (KOWALSKI, *B.* 25, 1659). — *D.* Man digerirt je 4 kg frischer, reifer Wallnussschalen 24 Stunden lang mit je 3 kg Aether, in der Kälte, schüttelt die ätherische Lösung mit Chromsäurelösung (10 g $K_2Cr_2O_7$, 13 g H_2SO_4, 500 g Wasser), um beigemengtes Hydrojuglon zu oxydiren, verdunstet dann die ätherische Lösung und kocht das auskrystallisirte Juglon wiederholt mit kleinen Mengen Aether aus. Es wird dann in nicht zu wenig Chloroform gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volumen Ligroïn versetzt und nach dem Filtriren verdunstet (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 18, 204). — Gelbrothe bis braunrothe Nadeln oder Prismen (aus $CHCl_3$). Wird oberhalb 125° allmählich dunkler und ist bei 160° tief braunschwarz. Schmilzt bei 151 bis 154° (B., S., vgl. *B.* 17, 1947). Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Sublimirt nicht unzersetzt. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, leicht in heifsem Eisessig, wenig in Aether und Ligroïn. Löst sich in sehr verd. Natronlauge mit Purpurfarbe, die bald braun wird. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die Lösungen färben die Haut langsam tief gelbbraun. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl mit intensiv blutrother Farbe. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, an der Luft zu Oxyjuglon. Wird von $KMnO_4$ total verbrannt. Wird von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd zu 3-Oxyphtalsäure oxydirt. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht Dinitro-3-Oxyphtalsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Naphtalin. Geht, durch Reduktion, in α-Hydrojuglon $C_{10}H_8O_3$ über. Verbindet sich mit 1 und 2 Mol. Hydroxylamin.

Beim Kochen von Juglon mit Wasser entsteht ein grünbraunes **Pulver** $C_{20}H_{20}O_7$ (?), das in Wasser, Alkohol u. s. w. unlöslich ist, sich aber in Alkalien mit tiefvioletter Farbe löst (MYLIUS, *B.* 18, 474).

$Cu(C_{10}H_5O_3)_2$. Wird durch Versetzen einer alkoholischen Juglonlösung mit Kupferacetat in bronzefarbenen, metallglänzenden, kleinen Krystallen erhalten (R.). Dunkelviolette, mikroskopische Prismen; unlöslich in Wasser (MYLIUS, *B.* 18, 464).

Acetyljuglon $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_5O_3.C_2H_3O$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Juglon mit (4—5 Thln.) Essigsäureanhydrid (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 18, 206). Beim Behandeln von 1,5-Dioxynaphtalindiacetat mit überschüssiger Chromsäure (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 20, 940). — Hellgelbe, fettglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 154—155°. Sublimirt in langen, dünnen Blättern. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, mäfsig leicht in Aether, CS_2 und Ligroïn, leicht in Benzol, ungemein leicht in $CHCl_3$. Wird schon durch verdünnte, kalte, wässerige Natronlauge verseift. Löst sich in alkoholischem Kali mit grüner Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung schmutzig violettbraun. Liefert, beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin, Jugloxim.

Jugloxim $C_{10}H_7NO_3 = OH.C_{10}H_5(N.OH)O$. *B.* Bei 1—2stündigem Kochen von je 5 g Juglon mit 100 g Alkohol und 4,2 g reinem Hydroxylaminhydrochlorid und einigen Tropfen Salzsäure (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 18, 208; 20, 940). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag wiederholt aus verd. Alkohol und dann aus Eisessig um. — Rothe, stark glänzende Nadeln oder dünne Prismen. Schmilzt, unter lebhafter Zersetzung, bei 187—187,5°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol oder Eisessig, weniger

in Aether, sehr wenig in Wasser. Löst sich in Vitriolöl und in verd. Natronlauge mit intensiv blutrother Farbe.

Juglondioxim $C_{10}H_8N_2O_3 = OH.C_{10}H_5(N.OH)_2$. *B.* Aus Juglon und 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin bei 140° (Bernthsen, Semper, *B.* 19, 168). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Verpufft bei 225°. Schwer löslich in Alkohol. Löst sich in Eisessig weit schwerer als Jugloxim. Löslich in Alkalien mit rothgelber Farbe.

b. **β-2-Oxynaphtochinon.** *B.* Beim Kochen von Oximinonaphtol $C_{10}H_7NO$ (s. u.) mit Salzsäure (Martius, Griess, *A.* 134, 377) oder mit Alkalien (Graebe, Ludwig, *A.* 154, 321). $C_{10}H_7NO_2 + H_2O = C_{10}H_6O_3 + NH_3$. Beim Erhitzen von salzsaurem Diiminonaphtol mit verd. Salzsäure auf 180° (Diehl, Merz, *B.* 11, 1315). $C_{10}H_8N_2O + 2H_2O = C_{10}H_5(OH)O_2 + 2NH_3$. Beim Kochen von Anilino-α-Naphtochinon mit Natronlauge oder besser mit Alkohol und Schwefelsäure (Baltzer, *B.* 14, 1900). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Aniilno-β-Naphtochinon mit Eisessig auf 140—150° (Zincke, *B.* 14, 1496). Leichter erfolgt diese Zerlegung beim Erhitzen von Anilino-β-Naphtochinon mit HCl (Liebermann, Jacobson, *A.* 211, 80). Beim Einleiten von Luft in eine alkalische Lösung von αα-Dinaphtyl-β-Dichinon $C_{20}H_{10}O_4$ (Korn, *B.* 17, 3021; Hooker, Walsh, *Soc.* 65, 323). — *D.* Man trägt in mäfsig koncentrirte, siedende Sodalösung salzsaures Diiminonaphtol portionenweise ein und fällt die Lösung mit HCl (Diehl, Merz). — Hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 190° (Liebermann, Jacobson). Sublimirt, zum Theil unzersetzt, in röthlichgelben Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Liefert, beim Behandeln mit Sn und HCl, Trioxynaphtalin $C_{10}H_5(OH)_3$ und, beim Glühen mit Zinkstaub, Naphtalin. Beim Kochen mit Aldehyden (+ Alkohol) entstehen Kondensationsprodukte: $2C_{10}H_5(OH).O_2 + CH_3.CHO = CH_3.CH[C_{10}H_4(OH).O_2]_2 + H_2O$. Giebt, beim Kochen mit Anilin und Essigsäure, Anilino-α-Naphtochinon. Beim Kochen mit o-Aminophenol (+ Essigsäure) entsteht Naphtophenoxazon $C_{16}H_9NO_2$. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Benzolazonaphtoresorcin $C_6H_5.N_2.C_{10}H_5(OH)_2$. Mit Benzoyl-o-Phenylendiamin entsteht die Verbindung $C_{23}H_{16}N_2O_3$. Mit Benzyl-o-Phenylendiamin entstehen Benzylrosindulon und die Verbindung $C_{16}H_9N_2.OH$. Oxynaphtochinon und NH_3: Ludwig, Mauthner, *J.* 1880, 734. — Ziemlich starke Säure. Die Salze der Alkalien und Erden sind roth und in Wasser löslich. **Das rothe Natriumsalz wird, aus der wässerigen Lösung, durch Natron gefällt. — Das Baryumsalz löst sich leicht in heifsem Wasser und bildet rothe Krystalle** (Graebe, Ludwig). — $Ag.C_{10}H_5O_3$. Zinnoberrothe Nadeln (aus heifsem Wasser) (G., L.).

Aethyläther $C_{12}H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_{10}H_5O_2$. *D.* Aus dem Silbersalz und Aethylbromid (Baltzer). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäure und Anilin, β-Naphtochinondianilid.

2-Oxynaphtochinonoxim(1), Nitrosonaphtoresorcin $C_{10}H_7NO_3 = OH.C_{10}H_5(O.N.OH)$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) Oxy-α-Naphtochinon in (2 Mol.) verd. Natronlauge mit einer Lösung von (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin (Kostanecki, *B.* 22, 1343). Man fällt durch HCl. — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol, in Alkalien und Soda. Färbt gebeizte Stoffe.

1,3-Dinitrosonaphtoresorcin(2.4) $C_{10}H_6N_2O_4 + H_2O = C_{10}H_4(O.N.OH)_2 + H_2O$. *B.* Beim Eingiefsen einer Lösung von (1 Mol.) Nitrosonaphtoresorcin $C_{10}H_7NO_3$ und (1 Mol.) $NaNO_2$ in verd. Natronlauge, in verd. Säure (Kostanecki, *B.* 22, 1346). — Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 165°. Wird von Zinn und Salzsäure zu Aminonaphtalinsäure $C_{10}H_4(OH,NH_2)O_2$ reducirt. Wird durch Kochen mit verd. Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Färbt gebeizte Zeuge.

1,4-(αα)-Diketotetrahydronaphtylenoxyd $C_{10}H_6O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CH\\CO.CH\end{matrix}\right\rangle O$. *B.* Man verreibt (1 Thl.) α-Naphtochinon mit (30 Thln.) Chlorkalklösung (von 3,5—4% HClO) und lässt einen Tag lang stehen (Zincke, *B.* 25, 3602). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Löst sich in etwa 60 Thln. Alkohol. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entsteht Isonaphtazarin $C_{10}H_6O_4$. Natronlauge erzeugt Oxynaphtochinon. Beim Erhitzen mit verd. HCl entsteht Chloroxynaphtochinon; mit $SnCl_2$ (und wenig HCl) entsteht Chloroxyhydronaphtochinon. Verbindet sich mit Anilin, in Gegenwart von Alkohol, zu Anilinooxy-α-Diketotetrahydronaphtalin und Anilinooxynaphtochinon und, in Gegenwart von Essigsäure, zu Oxynaphtochinonanilid und Anilinonaphtochinonanilid. Liefert, mit o-Phenylendiamin, die Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O$, αβ-Dioxynaphtophenazin $C_{16}H_{10}N_2O_2$ und Naphtodiphenazin $C_{22}H_{12}N_4$.

β-Anilinooxy-α-Diketotetrahydronaphtalin $C_{16}H_{13}NO_3 = C_6H_4\langle{}^{CO.CH.OH}_{CO.CH.NH.C_6H_5}$. *B.* Entsteht, in geringer Menge, neben Anilinooxy-α-Naphtochinon, bei kurzem Erwärmen von 1 Thl. α-1,4-Diketotetrahydronaphtylenoxyd, gelöst in 50 Thln. Alkohol, mit überschüssigem Anilin (ZINCKE, *B.* 25, 3605). Man trennt die beiden gefällten Körper durch verd. Natron, in welchem nur Anilinooxynaphtochinon sich löst. — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. Geht, beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig, in Anilinooxynaphtochinon über.

ββ-Naphtylamino-α-Diketohydronaphtalin $C_{20}H_{15}NO_3 = C_6H_4\langle{}^{CO.CH.OH}_{CO.CH.NH.C_{10}H_7}$. *B.* Aus 1,4-Diketotetrahydronaphtalin und β-Naphtylamin, wie beim analogen Anilinoderivat (ZINCKE, WIEGAND, *A.* 286, 73). — Goldglänzende Nadeln. Kaum löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol.

Oximinonaphtol, 2-Oxynaphtochinon(1,2)-Imid(4) $C_{10}H_7NO_2 = C_{10}H_5(OH)\langle{}^{O}_{NH}$ $= C_{10}H_5(NH_2)O_2$. *B.* Beim Kochen von Diimino-α-Naphtol mit Wasser (MARTIUS, GRIESS, *A.* 134, 377). [Man versetzt salzsaures Diiminonaphtol mit NH_3 bis zur alkalischen Reaktion und kocht (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 318)]. $C_{10}H_8N_2O + H_2O = C_{10}H_7NO + NH_3$. — Gelblichrothe Nadeln. Sublimirt nur zum geringeren Theile unzersetzt. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in kalten verdünnten Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, in NH_3 und Oxynaphtochinon. Durch Reduktionsmittel entsteht Aminooxynaphtol $NH_2.C_{10}H_5(OH)_2$. Verbindet sich mit o-Phenylendiamin zu α-Aminonaphtazin $C_{16}H_{11}N_3$. Beim Erwärmen mit o-Aminophenol und Essigsäure entsteht Naphtophenoxazim $C_{16}H_{10}N_2O$. — $Ag.C_{10}H_6NO_2$. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Oximinonaphtol mit 1 Mol. Natriumäthylat fällt das Salz $Na.C_{10}H_6NO_2$ in gelben Nadeln aus. Dasselbe giebt mit $AgNO_3$ einen voluminösen, dunkelrothen Niederschlag des Silbersalzes (KRONFELD, *B.* 17, 714).

Oxynaphtochinonimidoxim $C_{10}H_8N_2O_2$. $\alpha = OH.C_{10}H_5(NH).N.OH$, $\beta = O.C_{10}H_5(NH_2).N.OH$. *B.* Beim Ansäuern mit verd. Essigsäure der mit $1^1/_2$ Mol. $NH_3O.HCl$ versetzten Lösung von 1 Mol. Oxynaphtochinonimid in überschüssiger, kalter, verd. Natronlauge scheiden sich ziegelrothe Nädelchen der α-Modifikation aus; erhitzt man dagegen die angesäuerte Lösung zum Sieden, so scheiden sich gelbe Nädelchen der β-Modifikation aus (KEHRMANN, HERTZ, *B.* 29, 1416). — Die β-Modifikation krystallirt, aus Alkohol, in seideglänzenden, hellgelben Nadeln und schmilzt, unter Zersetzung, gegen 200°. Sie löst sich sehr langsam in kalter, verd. Natronlauge mit gelber Farbe, und geht, beim Ansäuern der Lösung mit verd. Essigsäure, in die α-Modifikation über, die sich spielend in kalter, verd. Natronlauge löst. Die α-Modifikation lässt sich, schon durch Kochen mit Wasser, in die β-Modifikation umwandeln. Beim Erwärmen mit $SnCl_2 + HCl$ (+ Alkohol) entsteht 1,4-Diamino-2-Naphtol.

2 Oxy-1,4-Naphtochinondiimid $C_{10}H_8N_2O = OH.C_{10}H_5(NH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Luft in die, mit wenig überschüssigem $(NH_4)_2CO_3$, versetzte wässerige Lösung von salzsaurem 1,4-Diaminonaphtol(2) (KEHRMANN, HERTZ, *B.* 29, 1417). — Gelbbraune Nadeln. Zerfällt schon beim Umkrystallisiren, wie auch mit verd. HCl, in Oxynaphtochinonimid und NH_3. Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl wird 1,4-Diamino-β-Naphtol zurückgebildet.

Chloroxynaphtochinon $C_{10}H_5ClO_3 = OH.C_{10}H_4Cl.O_2$. a. 3-Chlor-2-Oxynaphtochinon(1,4), Chlornaphtalinsäure. *B.* Beim Kochen von Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ mit Salpetersäure (LAURENT, *A.* 35, 293). Beim Behandeln von 2,3-Dichlornaphtochinon mit alkoholischem Kali (LAURENT). Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Bromoxynaphtochinon oder beim Kochen desselben mit konc. HCl (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 3222). Bei kurzem Kochen einer Lösung von Monochlor-β-Naphtochinonoxim $C_{10}H_6ClNO_2$ in Eisessig mit konc. Salzsäure (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* 257, 142). Beim Erwärmen von Chloroxy-α-Naphtochinonimid, $C_{10}H_6ClNO_2$, gelöst in Eisessig, mit Vitriolöl (Z., SCH.). Beim Erwärmen von Tetrachlorketotetrahydronaphtalin $C_{10}H_6Cl_4O$ (S. 165) mit verd. Alkohol und überschüssiger Natronlauge (Darstellung von Chloroxynaphtochinon). Darstellung im Grofsen: P. und E. DEPOUILLY, *Z.* 1865, 507. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 215° (ZINCKE; vgl. GRAEBE, *A.* 149, 14). Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Phtalsäureanhydrid entsteht auch beim Glühen des Kalium- oder Baryumsalzes. Wird von Reduktionsmitteln in einen farblosen Körper [$C_{10}H_4Cl(OH)_3$?] übergeführt, der sich aber sehr rasch wieder zu Chloroxynaphtochinon oxydirt. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Pentachlornaphtalin; beim Glühen mit Natronkalk wird Benzol gebildet. Chlor erzeugt 2,2-Dichlor-

tetrahydronaphtentrion(1,3,4) $C_{10}H_6Cl_2O_4$ und Brom die analoge Verbindung $C_{10}H_6ClBrO_4$. — Kräftige Säure. Die Salze sind gelb oder roth und meist sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Salze: LAURENT; WOLFF, STRECKER, *A.* 75, 14; GRAEBE; P. und E. DEPOUILLY. — $K.C_{10}H_4ClO_3$ (bei 100°). Carmoisinrothe Nadeln (L.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, seideglänzende, eigelbe Nadeln (L.; G.). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem. — Anilinsalz $C_{10}H_5ClO_3.C_6H_5(NH_2)$. Krystalle (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 3222). Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Alkalien. Wird durch Säuren gespalten.

Aethyläther. Existirt in 2 Formen, die bei 96—97° und 149—150° schmelzen (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 1043).

β-Chlor-β-Oxynaphtochinonimid $C_{10}H_6ClNO_2 = OH.C_{10}H_4Cl\begin{cases}O\\ \vdots\\ NH\end{cases}$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen alkoholischen Lösung von 3-Chlor-β-Naphtochinon oder Dichlor-β-Naphtochinon mit alkoholischem NH_3 (ZINCKE, *B.* 19, 2499). — Dunkle, metallglänzende Blätter. Schmelzp.: 260°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe. Liefert, bei längerem Kochen mit HCl, Chloroxynaphtochinon.

β-Chlor-β-Oxynaphtochinonanilid $C_{16}H_{10}ClNO_2 = OH.C_{10}H_4Cl\begin{cases}O\\ \vdots\\ N.C_6H_5\end{cases}$. *B.* Wie das Imid $C_{10}H_6ClNO_2$ (ZINCKE). — Dunkle, metallglänzende Blätter. Schmelzp.: 253°.

b. (β)6-Chlor-2-Oxynaphtochinon(1,4). *B.* Durch Kochen von 2,6-Dichlornaphtochinon(1,4) mit alkoholischem Kali (CLAUS, MÜLLER, *B.* 18, 3074). — Feine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 205°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Sublimirt unzersetzt. — $Pb.\bar{A}_2$. Gelbrother Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Braunrother, pulveriger Niederschlag.

Chloroxynaphtochinonoxim, Chlornitrosonaphtoresorcin $C_{10}H_6ClNO_3 = OH.C_{10}H_4Cl(N.OH):O$. *B.* Aus Chlornaphtalinsäure $C_{10}H_4Cl(OH)O_2$, gelöst in Alkali, und salzsaurem Hydroxylamin (KOSTANECKI, *B.* 22, 1344). Beim Erwärmen einer Lösung von Dichlor-β-Naphtochinonoxim in Vitriolöl (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* 257, 148). $C_{10}H_5Cl_2NO_2 + H_2O = C_{10}H_6ClNO_3 + HCl$. Man fällt durch Wasser. — Goldgelbe Nadeln (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 178° (K.). Schmilzt unter Zersetzung, bei 187—188° (Z., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Ligroïn. Löst sich in Soda. Färbt gebeizte Stoffe.

Trichloroxynaphtochinon $C_{10}H_3Cl_3O_3 = OH.C_{10}H_2Cl_3O_2$. *B.* Beim Kochen von Tetrachlornaphtochinon mit alkoholischem Kali (CLAUS, *B.* 19, 1141). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 235°. Sublimirt unzersetzt. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Tetrachloroxynaphtochinon $C_{10}H_2Cl_4O_3 = C_6Cl_4.C_4\begin{cases}O.OH\\ O.H\end{cases}$. *B.* Beim Erwärmen von β-Pentachlornaphtochinon mit alkoholischer Kalilauge (CLAUS, WENZLIK, *B.* 19, 1168). — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 265°. — $Ag.C_{10}HCl_4O_3$. Rother Niederschlag.

Pentachloroxynaphtochinon $C_{10}HCl_5O_3 = OH.C_{10}Cl_5O_2$. *D.* Durch Behandeln von Perchlornaphtochinon mit Kali (LAURENT, *Gm.* 7, 66). — Gelbe Krystalle. Löslich in Alkohol und Aether. Die Alkalisalze sind roth.

2,3-Bromoxynaphtochinon $C_{10}H_5BrO_3 = C_6H_4\begin{cases}CO.C.OH\\ \quad\ \ \vdots\\ CO.CBr\end{cases}$. *B.* Durch Kochen von Dibrom-α-Naphtochinon mit Sodalösung; beim Kochen von 2-Oxynaphtochinon mit Essigsäure und Brom, unter Zusatz von Jod (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1066). Beim Kochen von Bromanilinobromnaphtochinon mit verd. Natronlauge oder mit Alkohol und Schwefelsäure oder bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Anilino-α-Naphtochinon (BALZER, *B.* 14, 1901). Beim Kochen von 12 Thln. o-Anilinobromnaphtochinon mit 6 Thln. KOH, 60 Thln. Alkohol und 200 Thln. Wasser bis zu völliger Lösung (MILLER, *Ж.* 16, 420). Beim Behandeln von β-Brom-β-Naphtochinon mit kalter, verd. Natronlauge (ZINCKE, *B.* 19, 2495). Entsteht, in kleiner Menge, beim Bromiren von β-Naphtochinon (ZINCKE). Durch Kochen von Bromaminonaphtochinon (S. 378) mit verd. Natronlauge oder von Bromoxynaphtochinonimid (s. S. 384) mit konc. HCl (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 1515). Dibromtriketonaphtalinhydrat $C_{10}H_6Br_2O_4$ (S. 314) zerfällt, beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Benzol, mit verd. Alkohol oder Essigsäure, in HBrO und Bromoxynaphtochinon (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 3220). Beim Behandeln von Brom-β-Naphtochinon (Schmelzp.: 200°) oder 2,3-Dibrom-4-Nitroso-α-Naphtol mit Natronlauge oder mit alkoholischem NH_3 (BRÖMME, *B.* 21, 389). Aus α-Naphtochinonbromid und Kalilauge (+ Alkohol) (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2758). — Gelbe Nadeln oder Schuppen (aus wässerigem Alkohol).

Schmelzp.: 196,5°. Sublimirt unter starker Zersetzung. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und Benzol, leicht in kochendem Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Phtalsäure. Brom erzeugt 2,2-Dibromtetrahydronaphtentrion. Wandelt sich, beim Kochen mit HCl oder auch beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäuregas, in Chloroxynaphtochinon um. Die Salze sind meist wenig löslich. — $K.C_{10}H_4BrO_3 + 4H_2O$. Kleine, dunkelrothe Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Löslich in 1464 Thln. Wasser von 13°. — $Ag.\bar{A}$. Kirschrother, körniger Niederschlag.

Bromoxynaphtochinonimid $C_{10}H_6BrNO_2 = C_6H_4\langle{}^{CO-C.OH}_{C(NH).CBr}$. *B.* Beim Kochen von Bromaminonaphtochinonimid (S. 379) mit verd. Natronlauge (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 1514). Man setzt von Zeit zu Zeit Alkohol hinzu, lässt absetzen, dekantirt und kocht den Rückstand auf's neue mit verd. Natronlauge. Die alkalischen Lösungen werden durch HCl gefällt. Entsteht auch aus Brom-β-Naphtochinon und NH_3. — Tiefbraunrothe, glänzende, feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 265°. Schwer löslich in Lösungsmitteln. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl, in NH_3 und α-Bromoxynaphtochinon. Verbindet sich mit Basen. Brom erzeugt die Verbindung $C_{10}H_6Br_3NO_3$ und Dibromdiketohydrinden $C_9H_4Br_2O_2$. — Das **Acetylderivat** bildet haarfeine, rothe Nadeln, die bei 270° schmelzen.

3-Jod-2-Oxynaphtochinon(1,4), Jodnaphtalinsäure $C_{10}H_5JO_3 = OH.C_{10}H_4JO_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Umschütteln, von (5 Mol.) NaJ und (1 Mol.) Natriumjodat, gelöst in Wasser, in die bei 50° gesättigte und mit verd. H_2SO_4 versetzte Lösung von 2-Oxynaphtochinon in Eisessig (KEHRMANN, MASCIONI, *B.* 28, 345). — Gelbbraune, starkglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 170° unter Zersetzung. Gut löslich in Alkohol, Aether und Eisessig mit goldgelber Farbe. Die Lösung in verd. Kalilauge ist blutroth. Mit $SnCl_2$ und HCl entsteht 1,2,4-Trioxynaphtalin. Beim Kochen mit Anilin entsteht 2-Anilino-α-Naphtochinon. Beim Kochen mit Phenylendiamin entstehen 4-Oxy-1,2-Naphtophenazin und Diaminophenazin. Beim Kochen mit Phenyl-o-Phenylendiamin entstehen Rosindon und die Base $C_{24}H_{18}N_4$. — $Na.C_{10}H_4JO_3$ (bei 100°). Dunkelroth. — $Ag.C_{10}H_4JO_3$. Dunkelzinnoberrother, krystallinischer Niederschlag.

Methyläther $C_{11}H_7JO_3 = C_{10}H_4JO_3.CH_3$ (bei 100°). Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157° (KEHRMANN, MASCIONI). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Liefert, mit $SnCl_2$ (+ HCl und Alkohol), das Hydrochinon $C_{11}H_9JO_3$.

Aethyläther $C_{12}H_9JO_3 = C_{10}H_4JO_3.C_2H_5$ (bei 100°). Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129° (KEHRMANN, MASCIONI).

Oxim $C_{10}H_6JNO_2 + 2H_2O = C_{10}H_5JO:N.OH + 2H_2O$. Glänzende, gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 160°, ohne zu schmelzen (KEHRMANN, MASCIONI, *B.* 28, 351). Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Benzol und Ligroïn. Liefert, mit $SnCl_2$ und HCl, 4-Amino-1,3-Dioxynaphtalin.

3-Nitro-2-Oxynaphtochinon $C_{10}H_5NO_5 = OH.C_{10}H_4(NO_2).O_2$. *B.* Die Lösung von 1 Thl. 2-Oxynaphtochinon in 10 Thln. Vitriolöl wird, unter Abkühlen, mit der theoretischen Menge rauchender Salpetersäure versetzt. Nach 48 Stunden gießt man die Masse in Schnee und krystallisirt den Niederschlag aus $CHCl_3$ um (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1317). Entsteht auch beim Erwärmen von 2,3-Dichlor-α-Naphtochinon mit (3 Mol.) KNO_2 (KEHRMANN, *B.* 21, 1780; KEHRMANN, WEICHARDT, *J. pr.* [2] 40, 180). — Kleine, hellgelbe Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 157°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser, wenig in kaltem Chloroform, Ligroïn, Benzol. Zersetzt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, in HCN und Phtalsäure. Wird von verd. Salpetersäure sehr leicht zu Phtalsäure oxydirt. Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu Aminotrioxynaphtalin reducirt. — $NH_4.C_{10}H_4NO_5$. Goldgelbe Prismen. — $Na.C_{10}H_4NO_5 + H_2O$. Lange, glänzende, gelbe Nadeln. — $K.C_{10}H_4NO_5 + H_2O$. Lange, goldgelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Orangerothe Schuppen; sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Scheidet sich, aus heißen Lösungen, in kurzen, rothen Prismen ab. Krystallisirt, aus kalten (verdünnten) Lösungen, mit $4\frac{1}{2}H_2O$ in sehr langen, feinen, goldgelben Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — $Ag.\bar{A}$. Dunkelgelbe Spieße, leicht löslich in heißem Wasser.

3-Amino-2-Oxynaphtochinon $C_{10}H_7NO_3 = OH.C_{10}H_4(NH_2).O_2$. *D.* Durch Uebergießen von 1 Thl. 3-Nitrooxynaphtochinon und $1\frac{1}{2}$ Thln. Zinn mit 3 Thln. rauchender Salzsäure; oder durch Behandeln von Nitrooxynaphtochinon mit alkoholischem Schwefelammonium und Fällen der Lösung mit Essigsäure (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1319). — Dunkelbraunrothe Nadeln. Färbt sich gegen 100° schwarz. Lässt sich nur unter starker Zersetzung sublimiren. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig mit blutrother Farbe, wenig in der Kälte. Löst sich in ätzenden

und kohlensauren Alkalien mit tiefblauer Farbe. Wird von verd. Salpetersäure leicht zu Phtalsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit Sn und HCl entsteht eine farblose Lösung [Bildung von Aminotrioxynaphtalin $C_{10}H_4(NH_2)(OH)_3$?]. Spaltet sich, beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 180°, in NH_3 und Dioxynaphtochinon. — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2$. Dunkelviolettblauer Niederschlag. — Ag.Ā. Dunkelgrauer, pulveriger Niederschlag.

Oxim, Aminonitrosonaphtoresorcin (?) $C_{10}H_8N_2O_3 = OH.C_{10}H_4(NH_2)O.N.OH$. (N.OH:OH:$NH_2$:O = 1:2:3:4) (?). Hellgrünlichgelber Niederschlag (KEHRMANN, WEICHARDT, *J. pr.* [2] 40, 185). Unlöslich in Alkohol u. s. w. und in Eisessig, leicht löslich in Alkalien und in verd. Mineralsäuren.

3-Anilino-2-Oxynaphtochinon $C_{16}H_{11}NO_3 = C_6H_4\langle{}^{CO.C.OH}_{CO.\ddot{C}.NH.C_6H_5}$. *B.* Beim Kochen des Nitrosoderivates des Anilinochlornaphtochinons mit verd. Alkali (PLAGEMANN, *B.* 16, 896). $C_{16}H_9ClN_2O_3 + 2KOH = C_{16}H_{11}NO_3 + KCl + KNO_2$. Entsteht, neben anderen Körpern, beim Erwärmen von $\alpha\alpha$-Diketotetrahydronaphtylenoxyd $C_{10}H_6O_3$ (S. 381) mit Anilin (ZINCKE, *B.* 25, 3605). Beim Erhitzen von Anilinooxy-α-Diketotetrahydronaphtalin (S. 382) für sich oder mit Eisessig (Z.). — Tief indigoblaue, metallglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Spaltet, beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure, Anilin ab. Beim Erhitzen mit Brom und Eisessig entstehen Isonaphtazarin und Tribromanilin. Löst sich in verd. NH_3 und Natronlauge. Bildet mit den schweren Metallen unlösliche Salze.

2-Anilino-7-Oxynaphtochinon(1,4) $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{10}H_4O(N.C_6H_5)(OH)_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_4(OH).O_2$. *B.* Aus 7-Oxy-1,2-Naphtochinon-4-Sulfonsäure und Anilin (BÖNIGER, *B.* 27, 3051). — Feuerroth. Schmilzt oberhalb 240° unter Zersetzung.

3-Toluidino-2-Oxynaphtochinon $C_{17}H_{13}NO_3 = C_6H_4\langle{}^{CO.C.OH}_{CO.\ddot{C}.NH.C_6H_4.CH_3}$.

a. o-Toluidinoderivat. *B.* Wie bei Anilinooxynaphtochinon (ZINCKE, WIEGAND, *A.* 286, 74). — Schmelzp.: 172°.

b. p-Toluidinoderivat. Tiefblaue, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 188° (Z., W.).

3-Naphtylamino-2-Oxynaphtochinon $C_{20}H_{13}NO_3 = C_6H_4\langle{}^{CO.C.OH}_{CO.\ddot{C}.NH.C_{10}H_7}$.

a. α-Naphtylaminoderivat. Tiefblaue Blättchen. Schmelzp.: 174° (Z., W., *A.* 286, 74). Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Liefert, mit Brom, ein Tetrabromderivat.

b. β-Naphtylaminoderivat. Dunkelblaue Blättchen. Schmelzp.: 178° (Z., W.).

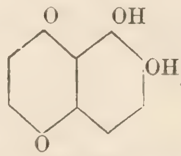
Acetaminooxynaphtochinon $C_{12}H_9NO_4 = OH.C_{10}H_4O_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Bei anhaltendem Behandeln von Tetracetylaminotrioxynaphtalin mit koncentrirter kalter Kalilauge (KEHRMANN, WEICHARDT, *J. pr.* [2] 40, 183). Aus Aminonaphtalinsäure und Essigsäureanhydrid (K., W.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 219—220°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Eisessig und Benzol. Die Lösung in Alkalien ist blutroth.

Oxim $C_{12}H_{10}N_2O_4 = C_{12}H_9NO_3(N.OH)$. Glänzende, goldgelbe Nädelchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 190—200° (KEHRMANN, WEICHARDT, *J. pr.* [2] 40, 184). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol, ziemlich leicht in heifsem Eisessig und Xylol.

Dioxynaphtochinon $C_{10}H_6O_4 = (OH)_2.C_{10}H_4O_2$. a. 2,3-$\alpha$-Dioxynaphtochinon, Isonaphtazarin $C_6H_4\langle{}^{CO.C.OH}_{CO.\ddot{C}.OH}$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Aminooxynaphtochinon mit verdünnter Salzsäure auf 180° (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1322). $C_{10}H_4(NH_2)(OH)O_2 + H_2O = C_{10}H_4(OH)_2O_2 + NH_3$. Man schüttelt eine Lösung von HClO (dargestellt aus 35 g Chlorkalk + 135 g Wasser und 26 g Pottasche, gelöst in 40 g Wasser und Versetzen der, nach zwei Stunden filtrirten, Lösung mit 20 g Borsäure) mit (2,5 g) β-Naphtochinon, ohne zu kühlen (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* 25, 134; ZINCKE, SCHARFENBERG, *B.* 25, 409). Man versetzt, sobald die Lösung hellorangegelb geworden ist, mit konc. Salzsäure und kocht bis zum Eintreten einer dunkelrothen Färbung. Beim Erhitzen von $\alpha\alpha$-Diketotetrahydronaphtylenoxyd $C_{10}H_6O_3$ (S. 381) mit Wasser auf 140° oder beim Erhitzen von 3-Anilinooxy-α-Naphtochinon mit Brom und Eisessig (ZINCKE, *B.* 25, 3606). — Orangerothe Blättchen mit grünem Reflex. Sublimirt in metallglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 276°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und $CHCl_3$, sehr schwer in Aether und Benzol, leicht in Aceton. Die Lösung in Natronlauge ist kornblumenblau, die in Soda und NH_3 veilchenblau. Wird von verdünnter Salpetersäure leicht zu Phtalsäure oxydirt. Die Salze sind meist dunkel gefärbt und wenig löslich in

Wasser. — $Ba.C_{10}H_4O_4$. Schwarzvioletter Niederschlag. — Pb.Ā. Dunkelblauer Niederschlag. — Ag_2.Ā. Graublaue Fällung; nimmt, nach dem Trocknen, messingfarbenen Glanz an.

Diacetat $C_{14}H_{10}O_6 = C_{10}H_4(C_2H_3O_2)_2O_2$. Braune Schüppchen (aus verdünntem Alkohol) (D., M.).

b. 5,6-β-**Dioxynaphtochinon(1,4), Naphtazarin** . *B.* Beim Erhitzen von 1,5-Dinitronaphtalin mit Zink und Vitriolöl auf 200° (Roussin, *J.* 1851, 955; Aguiar, Bayer, *B.* 4, 251). Man reducirt 1,2,5,8-Tetranitronaphtalin mit (4-5 Thln.) Sn und (20 Thln.) rauch. HCl, kocht das ausgeschiedene Zinndoppelsalz mit Wasser und Nadeln (von 10 %) und erhitzt die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle mit verd. Salzsäure (Will, *B.* 28, 2334). — *D.* Man erhitzt ein Gemisch von 400 g gewöhnlicher und 40 g rauchender Schwefelsäure auf 200°, trägt 40 g 1,5-Dinitronaphtalin ein und dann 5—10 g granulirtes Zink in kleinen Antheilen, so dass die Temperatur des Gemisches zwischen 195—200° bleibt. Nach $^1/_4$ Stunde giefst man die Flüssigkeit in das zehnfache Volumen Wasser, filtrirt kochend heifs und reinigt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle durch Sublimation (Liebermann, *A.* 162, 330). — Sublimirt in rothbraunen Nadeln. Wenig löslich in Aether und in kochendem Wasser, ziemlich schwer, mit rother Farbe, in Alkohol und krystallisirt daraus in grünbraun glänzenden Nadeln. Löst sich in Alkalien mit kornblumenblauer Farbe und in Vitriolöl mit Fuchsinfarbe. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (+ Natriumacetat) entsteht Tetracetylhydronaphtazarin, und mit Zinn, Eisessig und Salzsäure Tetraoxynaphtalindihydrür $C_{10}H_{10}O_4$. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Naphtalin und beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) Oxalsäure, aber keine Phtalsäure. Absorbirt direkt 2 At. Chlor. — Beim Fällen einer ammoniakalischen Lösung von β-Dioxynaphtochinon mit $BaCl_2$ entsteht ein blauer, in Wasser unlöslicher Niederschlag $(Ba.C_{10}H_4O_4)_2.Ba.(OH)_2$ (bei 120°) (Liebermann).

Diacetat $C_{14}H_{10}O_6 = O_2.C_{10}H_4(O.C_2H_3O)_2$. Blättchen und goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 189° (Zincke, Schmidt, *A.* 286, 36); 191° (Liebermann, *B.* 28, 1457). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

Dioxim $C_{10}H_8N_2O_4 = C_{10}H_6O_2(:N.OH)_2$. Hellbraune Nädelchen (aus verd. Alkohol). Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (Schunck, Marchlewski, *B.* 27, 3464). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in $CHCl_3$.

Naphtazarindichlorid(3,4) $C_{10}H_6Cl_2O_4 = (OH)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO.CHCl\\ CO.CHCl\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Einleiten, unter Kühlung, von Chlor in ein Gemenge aus 1 Thl. Naphtazarin und 20 Thln. $CHCl_3$ (Zincke, Schmidt, *A.* 286, 41). — Dunkelgelbe Prismen (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich bei 220°. Schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in $CHCl_3$. Beim Kochen mit Alkohol oder mit Natriumacetat (+ Eisessig) entsteht Chlornaphtazarin.

5,6-Dioxy-2-Chlornaphtochinon(1,4), Chlornaphtazarin $C_{10}H_5ClO_4 = (OH)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO.CH\\ CO.CCl\end{matrix}\right.$. *B.* Man erwärmt die Lösung von 1 Thl. Naphtazarindichlorid in zwölf Thln. heifsem Eisessig mit der gesättigten, wässerigen Lösung von überschüssigem Natriumacetat längere Zeit auf dem Wasserbade und fällt dann mit Wasser (Zincke, Schmidt, *A.* 286, 42). — Schwarzgrüne, metallschimmernde Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung entsteht die Verbindung $C_{10}Cl_6O_4$ u. s. w.

Diacetat $C_{14}H_9ClO_6 = C_{10}H_3ClO_4(C_2H_3O)_2$. Goldgelbe Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 192° (Z., Schm.).

Hexachlortetraketohexahydronaphtalin $C_{10}Cl_6O_4 = \begin{matrix}CCl_2.CCl_2.C.CO.CCl\\ CO\ .\ CO\ .\ C.CO.CCl\end{matrix}$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer wiederholt mit Chlor gesättigten Lösung von 1 Thl. Chlornaphtazarin in 20 Thln. Eisessig (Zincke, Schmidt, *A.* 286, 43). — Nädelchen (aus Benzol). Zerfällt, in der Hitze, in Chlor und Tetrachlornaphtodichinon. Wird, durch Erhitzen mit konc. HCl auf 160°, durch alkoholisches Kali, und durch $SnCl_2$ in Tetrachlornaphtazarin umgewandelt. Bei der Zersetzung durch HCl wird daneben Dichlormaleïnsäure gebildet.

Tetrachlor-αβ¹-Naphtodichinon, **Tetrachlortetraketotetrahydronaphtalin** $C_{10}Cl_4O_4 = \frac{CCl{:}CCl.C.CO.CCl}{CO.CO.C.CO.CCl}$. *B.* Beim Erhitzen von Hexachlortetraketohexahydronaphtalin für sich (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* 286, 51). — Goldglänzende Blättchen. Sublimirbar. Sehr schwer löslich. Beim Kochen mit Eisessig + $SnCl_2$ entsteht Tetrachlornaphtazarin.

2,3,7,8-Tetrachlor-5,6-Dioxynaphtochinon(1,4), **Tetrachlornaphtazarin** $C_{10}H_2Cl_4O_4 = (OH)_2.C_{10}Cl_4.O_2$. *B.* Entsteht, neben Dichlormaleïnsäure, bei 12stündigem Erhitzen auf 160° von 1 Thl. Hexachlortetraketohexahydronaphtalin $C_{10}Cl_6O_4$ mit 5 bis 6 Thln. HCl (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* 286, 45). Bei der Reduktion dieses Körpers (Z., SCH.). — Dunkelrothe, metallglänzende, dünne Tafeln oder flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 244°. Schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether. Verbindet sich, in essigsaurer Lösung, direkt mit Chlor zu Hexachlortetraketohexahydronaphtalin. Mit Anilin entsteht das Anilinoderivat $C_{10}H_2Cl_3O_4.NH(C_6H_5)$, mit o-Phenylendiamin die Verbindung $C_{16}H_7Cl_3N_2O_3$. Die Salze sind tiefblau.

Diacetylderivat $C_{14}H_6Cl_4O_6 = C_{10}Cl_4O_2(C_2H_3O_2)_2$. Goldgelbe Nadeln und Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 244° (Z., SCHM.).

Anilinotrichlornaphtazarin $C_{16}H_8Cl_3NO_4 = NH(C_6H_5).C_{10}Cl_3(OH)_2.O_2$. *B.* Beim Erhitzen einer essigsauren Lösung von Tetrachlornaphtazarin mit Anilin (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* 286, 48). — Braune Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 224°.

d. Oxyjuglon. *B.* Beim Stehen einer alkalischen Juglonlösung an der Luft; bei der Oxydation von α-Hydrojuglon durch rothes Blutlaugensalz und Natron; Dimethylaminojuglon zerfällt, beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure, in Dimethylamin und Oxyjuglon (MYLIUS, *B.* 18, 469). — *D.* Man trägt allmählich 10 g mit Wasser angerührtes α-Hydrojuglon in die kalte Lösung von 100 g rothem Blutlaugensalz und 30 g NaOH in 1 l Wasser ein, fällt mit H_2SO_4, kocht den getrockneten Niederschlag mit Benzol aus und verdunstet die Benzollösung. Den Rücktsand löst man in heifser Natronlauge (von 10 %) auf und zerlegt das auskrystallisirte Natriumsalz durch HCl oder H_2SO_4. — Kleine, citronengelbe, rhombische Tafeln (aus Eisessig). Zersetzt sich, unter Gasentwickelung und Schwarzfärbung, gegen 220°. Fast unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol, leicht in $CHCl_3$ und Aceton. Löst sich in Vitriolöl mit kirschrother Farbe. Sublimirbar. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelbrother Farbe. Färbt die Haut blutroth. — $Na_2.C_{10}H_4O_4$. Ziegelrothe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in koncentrirter Natronlauge. — $Cu.C_{10}H_4O_4$ (bei 100°). Karminrother, amorpher Niederschlag, der bei 100° fast schwarz wird. — $Ag_2.C_{10}H_4O_4$. Niederschlag.

Dibenzoylester $C_{24}H_{14}O_6 = C_{10}H_4O_4(C_7H_5O)_2$. *B.* Aus Oxyjuglonnatrium und Benzoylchlorid (MYLIUS, *B.* 18, 472). — Kleine Krystallkörner. Schmelzp.: 169—170°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol.

Dimethylaminojuglon $C_{12}H_{11}NO_3 = C_{10}H_5O_3.N(CH_3)_2$. *B.* Beim Stehen von Juglon oder α-Hydrojuglon mit überschüssiger Dimethylaminlösung an der Luft (MYLIUS, *B.* 18, 464). $C_{10}H_6O_3 + NH(CH_3)_2 = C_{12}H_{11}NO_3 + H_2O$. — Braunviolette Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Ligroïn und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löst sich leicht und unzersetzt in kaltem Vitriolöl mit purpurrother Farbe. Wird durch Zinnchlorür zu Dimethylaminohydrojuglon reducirt. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, in Dimethylamin und Oxyjuglon.

Anilinojuglon $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{10}H_5O_3.NH.C_6H_5$. *B.* Bei ½stündigem Kochen von Oxyjuglon mit Anilin und Alkohol (MYLIUS, *B.* 18, 473). — Rothe Tafeln. Schmelzp.: 230°. Aeufserst schwer löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit Purpurfarbe. Schwer löslich mit purpurrother Farbe in Alkalien. Sublimirbar. Wird durch Kochen mit koncentrirter Salzsäure in Anilin und Oxyjuglon gespalten.

Trioxynaphtochinon $C_{10}H_6O_5 = (OH)_3.C_{10}H_3O_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5,6-Dioxynaphtochinon mit Vitriolöl auf 200°. Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von 5,6-Dioxynaphtochinon aus 1,5-Dinitronaphtalin, Zn und H_2SO_4 (AGUIAR, BAYER, *B.* 4, 439). Der in Wasser unlösliche Antheil des rohen 1,5-Dioxynaphtochinons wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, dann in Natron gelöst und mit HCl gefällt. — Amorph, schwarz; nimmt, nach dem Trocknen, einen röthlichen Metallglanz an. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; etwas löslich in einem heifsen Gemisch von Alkohol und Eisessig. Löst sich in Alkalien mit schmutzig blauvioletter Farbe. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Naphtalin.

Naphtochinon-2-Sulfonsäure $C_{10}H_6SO_5 = C_{10}H_5O_2.SO_3H$. *B.* Beim Lösen von je 5 g 1,4-Aminonaphtol-2-Sulfonsäure in 10 ccm HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (SEIDEL, *B.* 25, 425; CONRAD, W. FISCHER, *A.* 273, 115). Entsteht auch beim Einleiten von N_2O_3 in einen Brei aus Aminonaphtolsulfonsäure und Alkohol (SEIDEL). — $NH_4.C_{10}H_5SO_5$. Hellorangefarbene Blätter (aus verd. Alkohol) oder Nadeln. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, oberhalb 230°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Beim Kochen mit Anilin entsteht ein Derivat $C_{22}H_{16}N_2SO_4$ (s. u.). — $K.C_{10}H_5SO_5 + H_2O$. Glänzende; goldgelbe Blättchen.

Verbindung $C_{22}H_{16}N_2SO_4 = C_6H_5.NH.C_{10}H_4(SO_3H)\langle{}^{O}_{N.C_6H_5}$. *B.* Beim Kochen von naphtochinonsulfonsaurem Ammonium mit Anilin und Alkohol (SEIDEL, *B.* 25, 427). Man fällt durch HCl. — Zersetzt sich oberhalb 220°, unter Bildung von β-Anilinonaphtochinonanilid $N(C_6H_5).C_{10}H_5O.NH.C_6H_5$ (S. 374).

2,3-Dichlornaphtochinon-7-Sulfonsäure $C_{10}H_4Cl_2SO_5 = SO_3H.C_6H_3.C_4Cl_2O_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 100 g $NaClO_3$ in ein Gemisch aus 100 g Naphtolgelb (dinitro-naphtolsulfonsaures Natrium) und 3 l Salzsäure (spec. Gew. = 1,09) (CLAUS, SCHONEVELD, *J. pr.* [2] 37, 181). Man läfst 1 Tag stehen und verdunstet dann auf die Hälfte. Das ausgeschiedene Natriumsalz wird mit $BaCl_2$ gefällt und das Baryumsalz durch H_2SO_4 zerlegt. — Kleine, hellgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 229°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Wird von Alkalien leicht in HCl und Chloroxynaphtochinonsulfonsäure zerlegt; Anilin erzeugt Chloranilinonaphtochinonsulfonsäure. Beim Erhitzen mit KOH auf 220° entsteht 4-Oxyphtalsäure. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. — $Na.C_{10}H_3Cl_2SO_5$. Gelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$. Hellgelbes Krystallpulver, kaum löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Mattgelbes Krystallpulver, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Mattgelbes Krystallpulver, wenig löslich in kaltem Wasser.

Chloranilinonaphtochinonsulfonsäure $C_{16}H_{10}ClNSO_5 = NH(C_6H_5).C_{10}H_3Cl(SO_3H).O_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von (2 Mol.) Anilin in eine heifse, wässerige Lösung von dichlornaphtochinonsulfonsaurem Natrium (CLAUS, SCHONEVELD, *J. pr.* [2] 37, 190). Das gebildete Natriumsalz fällt man mit $BaCl_2$ und zerlegt das Baryumsalz durch H_2SO_4. — Dunkelrothe Blättchen. Schmelzp.: 190°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Färbt Seide und Wolle roth. — $Ba.\bar{A}_2$. Karminrother, krystallinischer Niederschlag. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_{16}H_9ClNSO_5 + Ag_2SO_4$. Rother, krystallinischer Niederschlag.

Oxynaphtochinonsulfonsäure. *B.* Beim Lösen von Dichlornaphtochinon in sauren oder neutralen Alkalisulfiten scheiden sich Salze einer Trisulfonsäure aus (GRAEBE, *A.* 149, 9). $C_{10}H_4Cl_2O_2 + 3KHSO_3 = (SO_3.K)_2.C_{10}H_4(OH)(O.SO_3K) + 2HCl$. Durch Behandeln mit Alkalien geht dann das Trisulfonsäuresalz in Oxynaphtochinonsulfonsalz über. $(SO_3.K)_2.C_{10}H_4(OH)(O.SO_3K) + 2KOH = C_{10}H_4(OH)(SO_3K)O_2 + 2K_2SO_3 + H_2O$.

Salz der Oxynaphtochinonsulfonsäure. $C_{10}H_4SO_6.K_2$ (bei 140°). Gelbrothe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in koncentrirten Alkalien, unlöslich in Alkohol. Giebt mit $BaCl_2$ einen gelben Niederschlag.

Salze der Trisulfonsäure. $C_{10}H_5S_3O_{11}.Na_3 + 3H_2O$. Undeutliche Tafeln. In Wasser sehr leicht löslich. — $C_{10}H_5S_3O_{11}.K_3 + 2H_2O$. Grofse Oktaëder. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird von Chlorbaryum und Bleiacetat nicht gefällt.

Chloroxynaphtochinonsulfonsäure $C_{10}H_5ClSO_6$. a. Säure. $SO_3H.C_6H_3.C_4Cl(OH).O_2$. *B.* Beim Behandeln von Dichlornaphtochinonsulfonsäure mit Alkalien (CLAUS, SCHONEVELD, *J. pr.* [2] 37, 184). — Gelbe, undeutlich krystallinische Masse. Schmilzt bei 211° unter Zersetzung. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelroth gefärbt. Die primären Salze sind gelbroth, die sekundären dunkelrubinroth. — $Na_2.C_{10}H_3ClSO_6 + 2H_2O$. Dunkelrothe, glänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — $Ba.C_{10}H_3ClSO_6 + 2H_2O$. Dunkelrother, krystallinischer Niederschlag. Löst sich wenig in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in glänzenden, mikroskopischen Nadeln. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$. Gelatinöser Niederschlag, der sich beim Kochen in ein feuerrothes Krystallpulver umwandelt. Spurenweise löslich in heifsem Wasser.

b. Säure $OH.C_{10}H_3Cl(SO_3H)O_2 = ClO.C_{10}H_4(SO_3H)O_2$ (?). *B.* Entsteht, neben Chloroxynaphtalinsäure $C_{10}H_7ClO_5$, beim Behandeln von Naphtalin mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure (HERMANN, *A.* 151, 83). — *D.* Siehe Chloroxynaphtalinsäure (s. Bd. II, S. 1963). Die wässerige, von der Chloroxynaphtalinsäure durch Aether befreite, Lösung scheidet, bei längerem Stehen, Krystalle des Salzes $K.C_{10}H_4ClSO_6$, ab, welche man mit Wasser wäscht und aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

$K.C_{10}H_4ClSO_6$. Braune, krystallinische Masse. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Liefert beim Erhitzen Naphtochinon (?). Reducirt ammoniakalische Silberlösung. — Bei einigen Darstellungen erhielt Hermann, statt des Salzes $K.C_{10}H_4ClSO_6$, ein Salz $K_2.C_{20}H_9Cl_3S_3O_{12}$. Dasselbe glich ersterem Salze, war aber in Alkohol weniger schwer löslich.

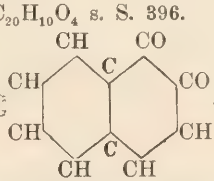
Chlorphenoxynaphtochinonsulfonsäure $C_{16}H_9ClSO_6 = SO_3H.C_6H_3.C_4Cl(OC_6H_5).O_2$. *B.* Beim Versetzen einer siedenden, wässerigen Lösung von dichlornaphtochinonsulfonsaurem Natrium mit einer heifsen Lösung von Phenol in Kalilauge (Claus, Schoneveld, *J. pr.* [2] 37, 186). — Zäher, orangegelber Syrup, der beim Trocknen faserig wird. Schmilzt bei 121° unter Zersetzung. — $Ba(C_{16}H_8ClSO_6)_2 + 2C_6H_5.OH$. Dunkelgelbe, mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_{16}H_8ClSO_6)_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2C_6H_5.OH$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — $Ag.C_{16}H_8ClSO_6 + C_6H_5.OH$. Niederschlag; dunkelgelbe Nadeln (aus heifsem Wasser).

Chloracetoxylnaphtochinonsulfonsäure $C_{12}H_7ClSO_7 = SO_3H.C_6H_3.C_4Cl(C_2H_3O_2).O_2$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen von 1 Thl. chloroxynaphtochinonsulfonsaurem Natrium $Na_2.C_{10}H_3ClSO_6$ mit 3 Thln. Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (Claus, Schoneveld, *J. pr.* [2] 37, 188). — $Na.C_{12}H_6ClSO_7$. Hellgelbe Nädelchen. Sehr beständig gegen Säuren. Wird durch Erwärmen mit Alkalien in Essigsäure und Chloroxynaphtochinonsulfonsäure zerlegt. — Na.Ā. Hellgelb. — $Ba(C_{12}H_6ClSO_7)_2 + BaCl_2$. Hellrother Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in braunen, kleinen Nadeln. — $Pb(C_{12}H_6ClSO_7)_2 + 2Pb(C_2H_3O_2)_2$. Pulveriger Niederschlag. Krystallisirt, aus heifsem Wasser, in dunkelrothen, seideglänzenden, kleinen Nadeln. — $Ag.C_{12}H_6ClSO_7 + 2AgNO_3$. Dunkelrother Niederschlag; feuerrothe, seideglänzende, feine Nädelchen (aus heifsem Wasser).

3-Nitro-2-Oxynaphtochinonsulfonsäure (?) $C_{10}H_5NSO_8 = OH.C_{10}H_3(NO_2)O_2.SO_3H$. *B.* Beim Behandeln von Dichlornaphtochinonsulfonsäure (Schmelzp.: 229°) mit KNO_2 (Kehrmann, *B.* 21, 1782). — $K_2.C_{10}H_3NSO_8$ (bei 100°). Gelbe, haarfeine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_3NSO_8$ (bei 100°). Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Benzoylnaphtochinon C_6H_5 $CO.C_{10}H_5.O_2$ s. S. 254.

α-Dinaphtyldichinon $C_{20}H_{10}O_4$ s. S. 396.

2. ***1,2-β-Naphtochinon*** 

. *B.* Beim Behandeln von 1-Amino-β-Naphtol mit Chromsäuregemisch (Stenhouse, Groves, *A.* 189, 153). — *D.* Man giefst ein Gemisch von 30 g salzsaurem 1-Amino-2-Naphtol, 50 g H_2SO_4 und 100 g H_2O in die eiskalte, wässerige Lösung von 15 g $K_2Cr_2O_7$. Das Chinon scheidet sich sofort aus (Stenhouse, Groves, *A.* 194, 202; Liebermann, Jacobson, *A.* 211, 49; Grandmougin, Michel, *B.* 25, 982; vgl. Groves, *Soc.* 45, 298). Man löst je 1 Thl. 1,2-Hydronaphtochinon in 50 Thln. warmem Wasser, setzt etwas SO_2 zu, lässt auf 40° erhalten und filtrirt in überschüssiges $FeCl_3$ (Zincke, *A.* 268, 275). — Man erwärmt 1-Nitrosonaphtol (dargestellt aus 50 g β-Naphtol) mit 300 ccm Natronlauge (von 10 %) und 900 ccm Wasser und leitet H_2S ein. Das entstandene Aminonaphtol wird abfiltrirt, gewaschen und mit 700 ccm auf 75° erwärmter H_2SO_4 (von 5 %) übergossen. Man filtrirt und wäscht den abfiltrirten Schwefel mit 700 ccm H_2SO_4 (von 5 %). Die Lösung des schwefelsauren Aminonaphtols wird durch Eis schnell abgekühlt und mit einer Lösung von 35 g $K_2Cr_2O_7$ oxydirt (Lagodzinski, Hardin, *B.* 27, 3076). — Kleine rothe Nadeln (aus Aether); hellorangefarbene Blättchen (aus siedendem Benzol). Erweicht, unter Schwärzung und Zersetzung, bei 115—120°. Unterscheidet sich vom α-Naphtochinon durch seine Farbe, Geruchlosigkeit und Nichtflüchtigkeit mit Wasserdämpfen. Leicht zersetzbar. Löslichkeit wie bei α-Naphtochinon. Wird von SO_2 in β-Hydronaphtochinon übergeführt, während mit Sn + HCl Binaphtyldihydrochinon $C_{20}H_{14}O_4$ (S. 397) entsteht. Bei kurzem Kochen mit höchst konc. HJ entsteht β-Naphtol (Japp, Klingemann, *Soc.* 63, 774). Liefert, bei längerer Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder beim Behandeln von $KMnO_4$, Phtalsäure. Beim Erwämen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht Binaphtyldichinhydron. Die Lösung von Naphtochinon in verdünntem Alkali ist gelb und absorbirt lebhaft Sauerstoff. HClO erzeugt Isonaphtazarin $C_{10}H_4(OH)_2O_2$ und o-Phenylglycerincarbonsäure $C_{10}H_{10}O_6$. Chlorkalklösung erzeugt zunächst 1,2-Diketo-3,4-Dioxytetrahydronaphtalin $C_{10}H_8O_4$. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf. Chlor, in eine eisessigsaure Lösung von β-Naphtochinon geleitet, erzeugt zunächst Naphtochinondichlorid, dann Chlornaphtochinon und Trichlordiketohydronaphtalin $C_{10}H_5Cl_3O_2$. Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin 2-Nitroso-α-Naphtol und mit salzsaurem Methyl-

hydroxylamin 2-Nitroso-α-Naphtolmethyläther. Liefert mit Anilin Anilinonaphtochinon und bei überschüssigem Anilin Naphtochinondianilid. Beim Kochen mit Ammoniumacetat entsteht β-Naphtazin $C_{20}H_{12}N_2$. Mit Harnstoff entsteht die **Verbindung** $C_{11}H_8N_2O_2$ (GRIMALDI, *G.* 25 [1] 79). Mit Benzolsulfinsäure entsteht Dioxyphenylnaphtylsulfon.

β-Naphtochinondichlorid $C_{10}H_6Cl_2O_2 + 2H_2O$. *B.* Man leitet Chlor in β-Naphtochinon, vertheilt in (10 Thln.) Eisessig, und gieſst auf 30 Thle. Eis (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2759). — Blätter und flache Nadeln. Schmilzt bei 86° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether, schwer in $CHCl_3$. Mit Chlorkalk entsteht Dichlor-β-Oxy-o-Hydrozimmtcarbonsäure. Mit Natronlauge entsteht Monochlor-o-Vinylbenzoylcarbonsäure $C_{10}H_7ClO_3$. SO_2 erzeugt Monochlor-β-Hydronaphtochinon.

β-Naphtochinondibromid $C_{10}H_6Br_2O_2$. *B.* Aus β-Naphtochinon, suspendirt in $CHCl_3$, und Brom (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2761). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmilzt bei 65° unter Zersetzung. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton und Benzol, sehr schwer in Ligroïn und Eisessig. Sekr unbeständig; schon beim Erwärmen mit Eisessig entsteht Brom-β-Naphtochinon.

Naphtochinonchlorimid $C_{10}H_6ClNO = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO.C(NCl)\\ CH:CH\end{matrix}$. a. α-1-Naphtochinon-2-Chlorimid. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten salzsauren Lösung von 2-Amino-1-Naphtol mit Chlorkalklösung (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 241). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Zersetzt sich bei 98°, ohne zu schmelzen. $NaHSO_3$ erzeugt 2-Amino-1-Naphtol-4-Sulfonsäure. Mit Anilin entsteht β-Anilinonaphtochinon-α-Anilid.

b. 2-Naphtochinon-1-Chlorimid $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(:NCl).CO\\ CH=CH\end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von 1-Amino-2-Naphtol mit Chlorkalklösung (und HCl) (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 240). — Eigelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 86—87°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und in Ligroïn, leicht in Aether und Benzol. $NaHSO_3$ erzeugt 1-Amino-2-Naphtol-4-Sulfonsäure. $NH_3O.HCl$ erzeugt 1-Nitroso-2-Naphtol. Mit Anilin entsteht β-Naphtochinon. Unbeständig.

1.2-Naphtochinondichlorimid $C_{10}H_6Cl_2N_2 = C_{10}H_6(NCl)_2$. *B.* Bei raschem Versetzen einer salzsauren Lösung von 1,2-Naphtylendiamin mit Chlorkalklösung (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 243). — Feine, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 105°. Zersetzt sich bei 120°.

3-Chlornaphtochinon $C_{10}H_5ClO_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO.CO\\ CH:CCl\end{matrix}$. *B.* Man leitet Chlor in ein Gemisch aus 1 Thl. β-Naphtochinon und 10 Thln. Eisessig, bis sich alles gelöst hat, gieſst die Lösung in 33 Thle. heiſsen Wassers und kocht (ZINCKE, *B.* 19, 2497; *B.* 27, 737). Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von 1,3-Dichlor-β-Naphtol mit konc. HNO_3 (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3386). Beim Behandeln von Tetrachlor-β-Ketohydronaphtalin $C_{10}H_6Cl_4O$ (s. S. 165) mit Sodalösung (ZINCKE, KEGEL, *B.* 21, 3552). — Rothe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 172°. Unlöslich in Soda. Löst sich, beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, dabei in Chloroxy-a-Naphtochinon übergehend. Wird von SO_2 zu Chlorhydronaphtochinon reducirt. NH_3 erzeugt Chloroxy-α-Naphtochinonimid, Anilin das entsprechende Anilid. Chlorkalklösung erzeugt das Anhydrid $C_{10}H_6Cl_2O_4$ der α-Dichlor-β-Oxy-o-Dihydrozimmtcarbonsäure, 3-Chlorphtalsäure und 6,6-Dichlordiketohydrinden (S. 275).

3,4-Dichlornaphtochinon $C_{10}H_4Cl_2O_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO.CO\\ CCl:CCl\end{matrix}$. *B.* Durch Chloriren von β-Naphtochinon. Entsteht leichter durch Einleiten von Chlor in ein nicht gekühltes Gemisch aus 10 g 1-Amino-2-Naphtol und 100 g Eisessig (ZINCKE, *B.* 19, 2499; *A.* 283, 347). Man fällt die filtrirte Lösung durch Wasser. Bei der Oxydation einer eisessigsauren Lösung von Dichlor-β-Naphtochinonoxim $C_{10}H_5Cl_2NO_2$ mit konc. HNO_3 (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* 257, 147). — Rothe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 184°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich in $CHCl_3$. Liefert mit NH_3 und Anilin dieselben Produkte wie Chlornaphtochinon. SO_2 reducirt zu Dichlorhydronaphtochinon. Löst sich in kalter, verdünnter Natronlauge, dabei in die Säure $C_{10}H_6Cl_2O_3$ übergehend. Liefert, mit Methylamin, die Verbindung $OH.C_{10}H_4ClO.N.CH_3$ (s. u.). Chlorkalk erzeugt β-Dichlor-γ-Keto-α-Oxyhydrindencarbonsäure, β-Dichlor-$\alpha\gamma$-Diketohydrinden und Trichloracetophenoncarbonsäure.

Verbindung $C_{11}H_8ClNO_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO.C.OH\\ \|\\ C(N.CH_3).CCl\end{matrix}$. *B.* Bei der Einwirkung von

alkoholischem Methylamin auf Dichlornaphtochinon oder Trichlordiketohydronaphtalin (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2893). — Intensiv rothe, metallglänzende Schuppen. Schmelzp.: 200°. Löslich in Alkalien.

Bromnaphtochinon $C_{10}H_5BrO_2$. a. 3-Derivat. *B.* Man zersetzt 5 Thle. 1,2-Naphtochinon, vertheilt in 75 Thln. Eisessig, mit 6 Thln. Brom, giefst, nach erfolgter Lösung, in 250 Thle. heifsen Wassers und kocht (ZINCKE, *B.* 19, 2495; 27, 738). — Rothe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 177—178°. Sublimirt unzersetzt. Ziemlich löslich in warmem Alkohol, Benzol oder Eisessig. Unlöslich in Soda. Löst sich langsam in verdünnter, kalter Natronlauge, dabei in Bromoxy-α-Naphtochinon übergehend. Liefert mit Anilin ein Bromoxynaphtochinonanilid $C_6H_4\langle{CO \atop C(N.C_6H_5)}{-C.OH \atop .CBr}$, das von Alkalien nicht zerlegt wird (BRÖMME, *B.* 21, 390). Chlorkalklösung erzeugt das Anhydrid $C_{10}H_6ClBrO_4$ der der α-Chlorbrom-β-Oxy-o-Dihydrozimmtcarbonsäure.

b. 6-Derivat. *B.* Beim Behandeln von 1,6-Dibrom-2-Naphtylamin mit salpetriger Säure, in der Hitze (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] 43, 54). — Gelbe Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 150°.

Dibromnaphtochinon $C_{10}H_4Br_2O_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 3-Bromnaphtochinon oder besser von 1-Amino-β-Naphtol mit reinem Brom (ZINCKE, *B.* 19, 2496). — Dicke, rothe Blätter oder Täfelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 172—174°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Liefert, mit NH_3 und Anilin, dieselben Produkte wie Bromnaphtochinon.

Tetrabromnaphtochinon $C_{10}H_2Br_4O_2$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von je 10 g Pentabrom-β-Naphtol mit 100 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) (FLESSA, *B.* 17, 1481). — Zinnoberrothe Krystallkörner. Schmelzp.: 164°. Wenig löslich in warmem Alkohol und Aether, etwas reichlich in siedendem Eisessig und $CHCl_3$, leicht in heifsem Benzol, unlöslich in Ligroïn. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt, in warmer Kalilauge. Liefert, beim Erhitzen mit verdünnter HNO_3, im Rohr, Tribromphtalsäure.

3-Nitronaphtochinon(1,2) $C_{10}H_5(NO_2)O_2$. *D.* Man erwärmt ein Gemisch von je 10 g β-Naphtochinon und 450 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38—1,40) kurze Zeit auf 80—90° und giefst in Wasser (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 203; ZÄRTLING, *B.* 23, 175; ZINCKE, *A.* 268, 275). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 158°. Wenig löslich in Wasser und in Aether; unlöslich in CS_2, löslich in Benzol und kochendem Alkohol, sehr leicht in heifsem Eisessig. Wird von $SnCl_2$ erst zu 3-Nitro-1,2-Hydronaphtochinon und dann zu Amino-1,2-Hydronaphtochinon reducirt. Liefert mit Anilin Nitronaphtochinonanilid (siehe S. 392). Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung entsteht o-Dichlornitroäthylbenzoylcarbonsäure $CHCl(NO_2).CHCl.C_6H_4.CO.CO_2H$. Beim Einleiten von trockenem Chlor in eine Lösung des Nitronaphtochinons in $CHCl_3$ entsteht das Additionsprodukt $C_{10}H_5(NO_2)O_2Cl_2 + H_2O$. Beim Stehen mit Chlorkalklösung resultirt das Anhydrid $C_9H_5Cl_2(NO_2)O_2$. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Phtalsäure. Wird von koncentrirter Salpetersäure nicht verändert. Hydroxylamin erzeugt ein Additionsprodukt. Mit Phenylhydrazin entsteht Nitro-β-Naphtohydrochinon. Verbindet sich direkt mit 2 Mol. Holzgeist, aber nicht mit Propylalkohol oder Fuselöl.

Verbindung mit Hydroxylamin $C_{10}H_5NO_4.NH_2.OH$. Gelbliches, hygroskopisches Pulver (ZÄRTLING, *B.* 23, 180). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 140—141°. Beim Kochen mit Essigsäure entsteht Nitro-β-Naphtohydrochinon.

α-Methoxy-β-Nitrodiketohydronaphtalinmethylat $C_{12}H_{13}NO_6 = C_6H_4\langle{CO.C(OH).OCH_3 \atop CH(OCH_3).C:NO.OH}$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von 1 Thl. 3-Nitronaphtochinon(1,2) in 5 Thln. Methylalkohol (ZINCKE, NEUMANN, *A.* 278, 188). — Grofse, glänzende Tafeln. Schmilzt bei 143° unter Zersetzung. Schwer löslich in Holzgeist, leichter in $CHCl_3$ und Benzol. Wird von konc. HNO_3 oder H_2SO_4 in Holzgeist und Nitronaphtochinon zerlegt. Trockenes Chlor erzeugt das Chlorderivat $C_{12}H_{12}ClNO_6$. Chlorkalklösung erzeugt Dichlornitromethoxy-Aethylbenzoylcarbonsäuremethylester $C_{12}H_{11}Cl_2NO_6$ und Dichlornitromethoxy-Aethylbenzoësäure $C_{10}H_9Cl_2NO_5$.

Chlorderivat $C_{12}H_{12}ClNO_6 = C_6H_4\langle{CO \atop CH(OCH_3).CCl.NO_2}{C(OH).OCH_3 \atop }$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Thl. des Methylates $C_{12}H_{13}NO_6$ (s. o.) und 10 Thln. $CHCl_3$ (Z., N., *A.* 278, 200). — Glänzende Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 117—123°. Leicht löslich in heifsem Benzol, weniger in Ligroïn. Wird von Natronlauge sofort zerlegt in Chlornitromethoxy-Aethylbenzoylcarbonsäure $C_{11}H_{10}ClNO_6$ und Holzgeist. Beim Kochen mit HNO_3 oder Acetylchlorid entstehen Holzgeist und

der Körper $C_{11}H_{10}ClNO_6$. Verhält sich gegen Chlorkalklösung wie das Methylat $C_{12}H_{13}NO_6$.

Verbindung $C_{11}H_{10}ClNO_6 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO \text{———} C(OH)_2 \\ CH(OCH_3).CCl.NO_2\end{array}\right.$. *B.* Beim Erhitzen des Chlorderivates $C_{12}H_{12}ClNO_6$ mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (Z., N., *A.* 278, 201). — Nadeln oder Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Beim Kochen mit Holzgeist entsteht wieder das Chlorderivat $C_{12}H_{12}ClNO_6$.

Nitronaphtochinonanilid $C_{16}H_{10}N_2O_4 = OH.C_{10}H_4(NO_2)\left\langle\begin{array}{l}O \\ N.C_6H_5\end{array}\right.$. *B.* Entsteht, neben Nitro-β-Tetrahydronaphtochinon, bei kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung von 3-Nitro-β-Naphtochinon mit 2—3 Mol. Anilin (Korn, *B.* 17, 908; Brauns, *B.* 17, 1133). — Rothe, glänzende Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 253° (K.), 246—248° (B.). Schwer löslich in siedendem Xylol u. s. w. Löslich in verdünnten kalten Alkalien. Wird von salpetriger Säure nicht verändert.

Nitrotetrahydronaphtochinon $C_{16}H_{14}N_2O_4$. *B.* Bei längerem Stehen von, in Benzol suspendirtem, Nitronaphtochinon mit überschüssigem Anilin (Brauns, *B.* 17, 1134). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 186°. Löslich in heifsem Alkohol und Benzol, schwer löslich in verdünnter Natronlauge, unlöslich in Ammoniak. Durch Natriumäthylat wird Anilin abgespalten.

Nitronaphtochinon-p-Bromanilid $C_{16}H_9BrN_2O_4 = OH.C_{10}H_4(NO_2)\left\langle\begin{array}{l}O \\ N.C_6H_4Br\end{array}\right.$. *B.* Aus 3-Nitro-$\beta$-Naphtochinon und p-Bromanilin (Brauns, *B.* 17, 1136). — Roth. Schmelzpunkt: 245—246°.

4-Chlor-3-Nitronaphtochinon(1,2) $C_{10}H_4ClNO_4 = C_{10}H_4Cl(NO_2).O_2$. *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von 1,4-Dichlor-β-Naphtol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (Zincke, Kegel, *B.* 21, 3388). — Rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 184°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht in heifsem Benzol oder Eisessig. Wird von konc. Kalilauge intensiv grünblau gefärbt. Liefert, mit Anilin, Anilinonitronaphtochinonanilid.

Anilinonaphtochinon $C_{16}H_{11}NO_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_5O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO.C(OH) \\ C(N.C_6H_5)\end{array}\right\rangle CH$. *D.* Durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von 1 Thl. β-Naphtochinon mit einer alkoholischen Lösung von 1½ Thln. Anilin (Liebermann, Jacobson, *A.* 211, 75) (Zincke, *B.* 14, 1494). Aus $\alpha\alpha$-Diketotetrahydronaphtylenoxyd $C_{10}H_6O_3$ (S. 381), gelöst in verd. Essigsäure und Anilin (Zincke, *B.* 25, 3607). Beim Versetzen einer warmen alkoholischen Lösung von 1 Thl. 2-Naphtochinon-1-Chlorimid mit 1½—2 Thln. Anilin (Friedländer, Reinhardt, *B.* 27, 242). — Rothe, gold- bis grünglänzende Nadeln. Schmilzt bei 240° (L., J.), bei 265° (F., R.) und sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und in heifsem Benzol, viel leichter in heifsem Eisessig. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Säuren (Salzsäure), in Anilin und Oxy-α-Naphtochinon; die gleiche Umwandlung erfolgt beim Kochen mit Alkohol und etwas H_2SO_4, beim Erhitzen mit C_2H_5Br und durch Behandeln des Silbersalzes $Ag.C_{16}H_{10}NO_2$ mit Acetylchlorid. Wandelt sich daher, bei längerem Kochen mit Eisessig, in das Anilino-α-Naphtochinon um. Erhitzt man Anilinonaphtochinon mit Essigsäure auf 140—150°, so entsteht daneben noch etwas Oxy-α-Naphtochinon. Brom, in eine Lösung des Anilids in CS_2 eingetragen, erzeugt ein Additionsprodukt, das sich unter Bildung von Naphtochinon-p-Bromanilid (auch aus β-Naphtochinon und p-Bromanilin darstellbar) zerlegt. Wird von SO_2, in der Wärme, nicht reducirt. Unterscheidet sich von Anilino-α-Naphtochinon durch seine Löslichkeit in kalten Alkalien. Verhält sich wie eine schwache Säure: bildet Salze und Alkylderivate; die Einführung von Säureradikalen gelingt aber nicht.

Salze: Zincke. — Die Alkalisalze sind harzig, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Alkalilauge. — $Ca(C_{16}H_{10}NO_2)_2$. Gleicht dem Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine, dunkelrothe Nadeln ((aus Alkohol); sehr wenig löslich in Wasser. — Das Zink- und Quecksilberoxydsalz krystallisiren. — $Ag.\bar{A}$. Braunrother Niederschlag.

Die Aether erhält man durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Anilids mit (1 Atom.) Natrium und etwas überschüssigem Alkylbromid. Man erwärmt einige Zeit, setzt etwas Natronlauge hinzu, um unverändertes Anilid gelöst zu halten, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (Zincke, *B.* 15, 282). — Die Aether werden durch Natronlauge etwas verharzt, aber nicht verseift. Sie lösen sich leicht in heifser Essigsäure; die Lösung färbt sich beim Kochen violett und hält dann Anilino-β-Naphtochinon, neben etwas Anilino-α-Naphtochinon.

Methyläther $C_{17}H_{13}NO_2 = C_{16}H_{10}NO_2.CH_3$. *D.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (Z.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 150—151°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{16}H_{10}NO_2.C_2H_5$. Orangegelbe, monokline Krystalle. Schmelzp.: 104° (Z.). Leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$, Benzol, weniger in Ligroïn. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, Oxynaphtochinon und bei 106° schmelzende Nadeln. Beim Erwärmen mit Vitriolöl werden bei 105—106° schmelzende, gelbe Nadeln erhalten, aber kein Anilino-β-Naphtochinon (Z., *B.* 15, 283).

Propyläther $C_{19}H_{17}NO_2 = C_{16}H_{10}NO_2.C_3H_7$. Schmelzp.: 103—104° (Z.).

Isopropyläther $C_{16}H_{10}NO_2.CH(CH_3)_2$. Grofse, röthlichgelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 99—100° (Z.). Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, bei 111—113° schmelzende, gelbe Nadeln und, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Anilino-β-Naphtochinon.

β-Anilinonaphtochinon und salpetrige Säure (Zincke, *B.* 15, 284). Leitet man salpetrige Säure zu, in Alkohol vertheiltem, Anilinonaphtochinon, unterbricht das Einleiten, ehe völlige Lösung erfolgt ist, und lässt kalt stehen, so scheiden sich farblose Nadeln einer Alkoholverbindung des Nitrosonaphtochinonanilids $C_{16}H_{10}(NO)NO_2.C_2H_6O$ (?) aus. Beim Erwärmen verliert die Verbindung Alkohol und hinterlässt freies **Nitrosonaphtochinonanilid**, das man auch sofort erhält, wenn man Anilinonaphtochinon mit Alkohol und Essigsäure übergiefst und salpetrige Säure einleitet. Die Nitrosoverbindung bildet rothe Nadeln. Sie löst sich sehr wenig in Alkohol und Benzol, etwas leichter in heifser Essigsäure. Unlöslich in NH_3 und Soda. Wird von Natronlauge in einen gelben Körper $C_{16}H_9N_2O$ (?) umgewandelt, der aus Alkohol in feinen, schwefelgelben Nadeln krystallisirt und bei 217° schmilzt.

Nitrosonaphtochinonanilid löst sich in einer Kaliumdisulfitlösung, beim Erwärmen. Säuren fällen aus der Lösung **Aminonaphtochinonanilid** $C_{16}H_{10}(NH_2)NO_2$ in blauen Flocken. Getrocknet gleicht dieser Körper ganz dem Indigo. Er löst sich wenig in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in heifser Essigsäure. Mit Säuren liefert er sehr unbeständige Salze (das salzsaure Salz bildet kleine, dunkle Nadeln). Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat $C_{16}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_2$, das aus Alkohol in goldgelben Blättern krystallisirt und bei 215° schmilzt.

Erwärmt man Aminonaphtochinonanilid mit Essigsäure und Salpetersäure, so entsteht ein gelbrother Körper $C_{16}H_9(NH)NO_2$, der aus heifser Essigsäure in feinen Blättchen krystallisirt und bei etwa 275° schmilzt. Von reducirenden Mitteln wird er in Aminonaphtochinonanilid übergeführt, mit Alkali liefert er den gelben Körper $C_{16}H_9N_2O$.

p-Bromanilinonaphtochinon $C_{16}H_{10}BrNO_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}C.OH}_{C(N.C_6H_4Br).CH}$. *B.* Aus 2-Naphtochinon-1-Chlorimid und p-Bromanilin (Friedländer, Reinhardt, *B.* 27, 243). — Braungelbe Blättchen. Schmelzp.: 252°.

Aethylanilinonaphtochinon $C_{18}H_{15}NO_2 = N(C_2H_5)(C_6H_5).C_{10}H_5O_2$. *D.* Durch Erhitzen von β-Naphtochinon mit Aethylanilin und Alkohol (Elsbach, *B.* 15, 691). — Derbe, dunkelrothe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 165°. Unlöslich in verdünnter, kalter Natronlauge. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Alkalien, aber nicht durch Wasser gefällt. Zerfällt leicht, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Oxynaphtochinon und Aethylanilin.

Toluidonaphtochinon $C_{17}H_{13}NO_2 = OH.C_{10}H_5\langle{}^{N(C_6H_4.CH_3)}_{O}$. a. o-Derivat. *D.* Durch Kochen gleicher Theile β-Naphtochinon und o-Toluidin mit Alkohol (Elsbach). — Feine, rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 240°. Löslich in verdünnter, kalter Natronlauge mit gelber, in Vitriolöl mit rother Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 130°, in Toluidin und Oxynaphtochinon. Bleibt beim Erhitzen mit Eisessig, auf 150° unverändert.

b. p-Derivat. *D.* Durch Aufkochen von 1 Thl. β-Naphtochinon mit 2 Thln. p-Toluidin und etwas Alkohol (Elsbach). — Rothe, grünglänzende Nadeln. Schmelzp.: 246°. Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig. Löslich in kalter verdünnter Natronlauge. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Eisessig auf 150°, um in p-Toluido-α-Naphtochinon. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150°, in p-Toluidin und Oxynaphtochinon.

Aether des Toluidonaphtochinons: Zincke, Brauns, *B.* 15, 1970. Beim Kochen der Aether mit Essigsäure entsteht Naphtochinonditoluid. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird aus ihnen Naphtochinontoluid abgeschieden. Bei längerer Einwirkung von HCl entsteht Oxynaphtochinon.

Methyläther $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{17}H_{12}NO_2.CH_3$. Hellrothe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°.

Aethyläther $C_{19}H_{17}NO_2 = C_{17}H_{12}NO_2.C_2H_5$. Grofse, rothe Krystalle. Schmelzp.: 135—137°.

Isopropyläther $C_{20}H_{19}NO_2 = C_{17}H_{12}NO_2.CH(CH_3)_2$. Gleicht dem Aethyläther. Schmelzp.: 137—139°.

Toluidonaphtochinon und salpetrige Säure (ZINCKE, BRAUNS, *B.* 15, 1970).

a. Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Naphtochinontoluid mit Kaliumnitrit entsteht die **Nitrosoverbindung** $C_{34}H_{22}N_4O_6$. Dieselbe krystallisirt aus Eisessig in kleinen, rothen Nadeln. Wird von CrO_3 in einen in Nadeln krystallisirenden Körper übergeführt, der bei 212—214° schmilzt. Liefert, beim Erwärmen mit Natronlauge, einen gelben, bei 224° schmelzenden Körper. Wendet man bei der Darstellung der Nitrosoverbindung Alkohol und salpetrige Säure an, so entsteht eine Alkoholverbindung der Nitrosoverbindung, welche beim Erhitzen den Alkohol abgiebt.

b. **Blaue Verbindung** $C_{34}H_{26}N_4O_4$. *B.* Beim Behandeln der Nitrosoverbindung $C_{34}H_{22}N_4O_6$ mit Reduktionsmitteln, am besten mit K_2SO_3. — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Liefert mit Säuren rothe, mit Alkalien grüne Salze.

Tetracetylderivat $C_{42}H_{34}N_4O_8 = C_{34}H_{22}(C_2H_3O)_4N_4O_4$. Krystalle. Schmelzp.: 190 bis 191°.

c. **Gelbrothe Verbindung** $C_{34}H_{22}N_4O_4$. *B.* Beim Oxydiren der blauen Verbindung $C_{34}H_{26}N_4O_4$ mit HNO_3, in essigsaurer Lösung. — Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 260 bis 265°. Unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure. Wird durch Reduktionsmittel in die blaue Verbindung zurückverwandelt.

Nitronaphtochinontoluid $C_{17}H_{12}N_2O_4 = OH.C_{10}H_4(NO_2)\langle^{O}_{\dot{N}.C_7H_7}$. a. o-Derivat. *B.* Entsteht, neben einer bei 144° schmelzenden gelben Verbindung, beim Behandeln von Nitro-β-Naphtochinon mit o-Toluidin (BRAUNS, *B.* 17, 1136). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 240°. Liefert mit Anilin einen bei 144° schmelzenden Körper.

b. p-Derivat. *B.* Entsteht, neben einer bei 222° schmelzenden gelben Verbinbindung, aus Nitronaphtochinon und p-Toluidin (BRAUNS, *B.* 17, 1136). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 241°. Liefert mit Anilin einen bei 155° schmelzenden Körper.

Naphtochinondi-p-Toluid, Toluidonaphtochinontoluid $C_{24}H_{20}N_2O = (NH.C_7H_7).C_{10}H_5\langle^{O}_{\dot{N}.C_7H_7}$. *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) salzsaurem Diiminonaphtol (S. 379) mit (2 Mol.) p-Toluidin auf 100—130° (GOËS, *B.* 13, 125; KRONFELD, *B.* 17, 715). Beim Erhitzen von 2-Nitroso-α-Naphtol mit Essigsäure und p-Toluidin (FUCHS, *B.* 8, 1025). Aus 4-Nitroso-α-Naphtol oder 1-Nitroso-β Naphtol mit p-Toluidin und Eisessig (BRÖMME, *B.* 21, 394). Beim Kochen von 2,4-Dibrom-α-Naphtol mit p-Toluidin (MELDOLA, *Soc.* 45, 159). — Lange, orangefarbene, seideglänzende Nadeln oder metallgrüne, rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 183° (kor.). Unlöslich in Aether. — $C_{24}H_{20}N_2O.HCl$. Krystallpulver mit kantharidengrünem Schimmer (B.). Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol mit violetter Farbe. — Pikrat: $C_{24}H_{20}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Blaues Krystallpulver (*B.*).

Naphtochinondipseudocumidid. Schmelzp.: 181° (kor.) (BRÖMME).

Naphtochinondinaphtalid $C_{30}H_{20}N_2O = NH(C_{10}H_7).C_{10}H_5\langle^{O}_{\dot{N}.C_{10}H_7}$. a. α-Derivat. Schmelzp.: 178° (kor.) (BRÖMME, *B.* 21, 395). Leicht löslich in Alkohol.

b. β-Derivat. *B.* Beim Kochen von Dibrom-α-Naphtol mit β-Naphtylamin (MELDOLA, *Soc.* 45, 160). — Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 246—247°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in heifsem Toluol und $CHCl_3$.

4-Acetamino-1,2-Naphtochinon $C_{12}H_9NO_3 = C_{10}H_5O_2.NH.C_2H_3O$. *B.* Aus 4-Acetamino-1,2-Naphtohydrochinon, gelöst in Eisessig, und CrO_3 (KEHRMANN, *B.* 27, 3342). — Lange, hellgranatrothe Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 260°. Fast unlöslich in Benzol und kaltem Alkohol. Mit o-Phenylendiamin entsteht 4-Acetamino-1,2-Naphtophenazin. Mit Benzyl-o-Phenylendiamin entstehen Aminonaphtazin und Benzylrosindulin.

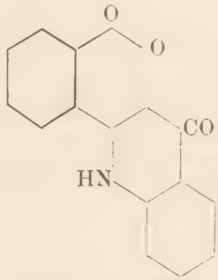
Oxim (?) $C_{12}H_{10}N_2O_3$ (bei 120°). Schwefelgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 196 bis 200° (KEHRMANN, *B.* 27, 3343).

Säuren $C_{17}H_{11}NO_4$. a. 2-Oxynaphtochinon-4-Anilino-o-Methylsäure $OH.C_{10}H_5O.N.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Man trägt in eine heifse Lösung von (1 Thl.) 1,2-Naphtochinon in (10 Thln.) Eisessig 1½ Thl. Anthranilsäure ein und kocht 5 Minuten lang (LAGODZINSKI, HARDIN, *B.* 27, 3072). — Dunkelrothe, metallglänzende Nadeln (aus Alko-

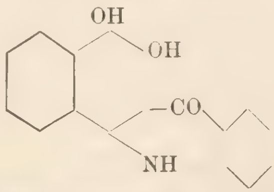
hol). Schmelzp.: 270—271°. Zerfällt, bei längerem Erhitzen mit verd. Mineralsäuren, in Anthranilsäure und 2-Oxynaphtochinon(1,4).

b. 1,2-Naphtylchinon-4-Anthranilsäure $C_{10}H_5O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen auf 100° von 1 Thl. Anthranilsäure, gelöst in Alkohol (von 20%), mit 2 Thln. 1,2-naphtochinon-4-sulfonsaurem Kali, gelöst in Wasser (LAGODZINSKI, HARDIN, *B.* 27, 3073). — Dunkelrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 250°. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge oder Säuren, in Anthranilsäure und 2-Oxynaphtochinon(1,4). Geht, beim Erhitzen auf 190° mit Vitriolöl, in 1,2-Naphtochinonakridon über (Unterschied von 2-Oxy-Naphtochinon-4-Anilino-o-Methylsäure).

Methylester $C_{18}H_{13}NO_4 = C_{17}H_{10}NO_4.CH_3$. Glänzende, dunkelrothe Krystalle. Schmelzp.: 188° (LAGODZINSKI, HARDIN).

1,2-Naphtochinon-3,4-Akridon $C_{17}H_9NO_3$ =  . *B.* Bei kurzem Erhitzen auf 195° von (1 Thl.) 1,2-Naphtylchinon-4-Anthranilsäure mit (10 Thln.) Vitriolöl (LAGODZINSKI, HARDIN, *B.* 27, 3073). — Orangegelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 400°. Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w. Wird von SO_2 zu 1,2-Dioxy-3,4-Naphtakridon reducirt.

Azin $C_{23}H_{13}N_3O$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von (1 Mol.) 1,2-Naphtochinon-3,4-Akridon mit (1 Mol.) o-Phenylendiamin (LAGODZINSKI, HARDIN, *B.* 27, 3074). — Glänzende, dunkelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 276°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w.

1,2-Dioxy-3,4-Naphtakridon $C_{17}H_{11}NO_3$ =  . *B.* Bei 10 Minuten langem Einleiten von SO_2 in die siedende Mischung von (1 Thl.) Naphtochinonakridon und (20 Thln.) Eisessig (LAGODZINSKI, HARDIN, *B.* 27, 3074). — Hellbraune Nädelchen. Schmilzt oberhalb 350°.

Diacetylderivat $C_{21}H_{15}NO_5 = C_{17}H_9NO(O.C_2H_3O)_2$. Strohgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 280° (LAGODZINSKI, HARDIN, *B.* 27, 3075).

7-Oxynaphtochinon(1,2) $C_{10}H_6O_3 = OH.C_{10}H_5.O_2$. *B.* Durch Oxydation von 7-Aminodioxynaphtalin(1,2) mit $FeCl_3$ (CLAUSIUS, *B.* 23, 522). — Rothbrauner, amorpher Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Naphtostyrilchinon $C_{11}H_5NO_3 = C_{10}H_4O_2\langle{NH \atop CO}$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung von 1,8-Naphtostyril $C_{10}H_6\langle{NH \atop CO}$ mit CrO_3 (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 183). — Lange, rothe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 278°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit braunrother Farbe. Liefert mit o-Toluylendiamin Naphtostyriltoluchinoxalin $C_{18}H_{11}N_3O$.

Nitronaphtostyrilchinon $C_{11}H_4N_2O_5 = C_{10}H_3(NO_2)O_2\langle{NH \atop CO}$. *B.* Beim Erhitzen von Naphtostyrilchinon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 185). — Orangerothe, breite Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Aufblähen bei 285°. Kaum löslich in kochendem Alkohol, sehr schwer in kochendem Eisessig.

Chlornaphtochinon-α-Oxim $C_{10}H_6ClNO_2$ s. Chlornitrosonaphtol(2) Bd. II, S. 881.

Dichlornaphtochinonoxim $C_{10}H_5Cl_2NO_2$ s. Bd. II, S. 882.

β-Bromnaphtochinon-β-Oxim $C_{10}H_6BrNO_2$ s. 3-Brom-2-Nitrosonaphtol(1) s. Bd. II, S. 862.

β-Bromnaphtochinon-α-Oxim s. Bromnitroso-β-Naphtol s. Bd. II, S. 882.

Dichlorbromketohydronaphtalinoxim $C_{10}H_6Cl_2BrNO_2$ s. Bd. II, S. 882.

β-Naphtochinondioxim, 1,2-Naphtalindioxim, Diisonitrosonaphtalindihydrür $C_{10}H_8N_2O_2 = C_{10}H_6(N.OH)_2$. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen, auf dem Wasserbade, einer Lösung von 1 Thl. 1-Nitroso-β-Naphtol oder von 2-Nitroso-α-Naphtol in möglichst wenig Holzgeist mit $1^1/_2$ Thln. salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 17, 2066). $C_{10}H_6(NO).OH + NH_2(OH) = C_{10}H_8N_2O_2 + H_2O$. Besser beim Versetzen einer heifsgesättigten und dann gekühlten Lösung von 1-Nitroso-β-Naphtol in Natronlauge mit einer kalten, stark alkalischen Lösung von (2—3 Mol.) $NH_3O.HCl$ (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* 23, 2816). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von o-Naphtalinoximimid (s. Bd. II, S. 596) mit salzsaurem Hydroxylamin (ILINSKI, *B.* 19, 345). $C_{10}H_8N_2O + NH_3O.HCl = C_{10}H_8N_2O_2 + NH_4Cl$. Beim Behandeln von o-Naphtalinoximimid mit NaOBr oder mit Alkali und rothem Blutlaugensalz entsteht Naphtalindioximanhydrid (ILINSKI). Aus 2-Nitroso-α-Naphtylamin und Hydroxylamin (HARDEN, *A.* 255, 154). — Gelbe Nädelchen. Bräunt sich bei 140° und schmilzt bei 180—181° (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* 23, 2816; vgl. BRÖMME, *B.* 21, 392). Löslich in Alkalien mit rothgelber Farbe. Wandelt sich, beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 oder rascher mit Alkalien, in das Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$ um. Verbindet sich direkt mit Phenyl hydrazin. Wird von Zinnchlorür zu 1,2-Naphtylendiamin reducirt. Mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz entsteht Dinitrosonaphtalin. Verbindet sich nicht mit Phenylcarbonimid. — $K.C_{10}H_7N_2O_2$. Braunrother, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Naphtochinondioxim mit alkoholischem Kali und Aether (ILINSKI, *B.* 19, 342). — $Ag\beta.C_{10}H_7N_2O_2$. Dunkelrother Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Naphtochinondioxim mit $AgNO_3$ und NH_3 (KOREFF, *B.* 19, 176).

Methyläther $C_{11}H_{10}N_2O_2$. a. α-Methyläther $(N.OH)\beta.C_6H_6(N.OCH_3)\alpha$. *B.* Aus 1-Nitroso-β-Naphtolmethyläther und Hydroxylamin (KOREFF, *B.* 19, 177). — Hellgelb. Schmelzp.: 158—159°. Unlöslich in Wasser; löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

b. β-Methyläther $(N.OCH_3)\beta.C_{10}H_6.(N.OH)\alpha$. *B.* Aus dem Silbersalz $Ag.C_{10}H_7N_2O_2$ und CH_3J; aus dem Methyläther des 2-Nitroso-α-Naphtols und $NH_2.OH$ (KOREFF, *B.* 19, 178). — Hellgelbes Oel. Löslich in Alkalien.

α-Aethyläther $C_{12}H_{12}N_2O_2 = (N.OH)\beta.C_{10}H_6.(N.OC_2H_5)\alpha$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erwärmen gleicher Theile 1-Nitroso-β-Naphtoläthyläther und salzsaurem Hydroxylamin mit der 100fachen Menge Alkohol (von 80 %) (ILINSKI, *B.* 19, 341). Man fällt mit Wasser, löst den abfiltrirten Niederschlag in verdünnter Kalilauge, schlägt ihn daraus durch HCl nieder und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. — Derbe, grüngelbe Nadeln. Schmelzp.: 153°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich schwer löslich in verdünnter Essigsäure und Benzol. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, das Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$. — $K.C_{12}H_{11}N_2O_2$. Braune Nadeln.

Anhydrid $C_{10}H_6N_2O = C_{10}H_6\langle {N \atop N} \rangle O$. *B.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf β-Naphtochinondioxim oder beim Erwärmen dieses Körpers mit Alkalien oder verdünnten Säuren (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 17, 2067). Daher auch bei 3stündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 2-Nitroso-α-Naphtol mit salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure auf 130° (H. GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 216). Ebenso aus 1-Nitroso-β-Naphtol und salzsaurem Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 803). Durch Oxydation von 2-Nitroso-α-Naphtylamin mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (HARDEN, *A.* 255, 156). — Feine, monokline Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77°. Unlöslich in Alkalien.

Binaphtyldichinhydron $C_{20}H_{12}O_4 = C_{20}H_{10}(OH)_2O_2$. *D.* Man erwärmt 10 Minuten lang 1 Thl. β-Naphtochinon mit 10 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) auf 55° und fällt dann mit Wasser (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 205). — Blauschwarzes Pulver, unlöslich in Wasser, CS_2, Ligroïn, fast unlöslich in Benzol, löslich in Eisessig. Wird von Reduktionsmitteln in Binaphtyldihydrochinon, durch Oxydationsmittel in Binaphtyldichinon verwandelt.

Binaphtyldichinon $C_{20}H_{10}O_4 = {C_{10}H_5.O_2 \atop C_{10}H_5.O_2}$. a. 1,1¹-Binaphtyldichinon (3,4,3¹,4¹). *D.* Beim Schütteln von Binaphtyldichinhydron mit Bromwasser oder beim Erwärmen desselben mit Salpetersäure oder Chromsäuregemisch (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 206). Bei der Oxydation von 2-Amido-α-Naphtol durch Eisenchlorid oder CrO_3 (ZINCKE, RATHGEN,

B. 19, 2483). — Orangefarbene, kleine Prismen. Schmilzt nicht bei 300° (CHATTAWAY, *Soc.* 67, 663). Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich unzersetzt in kochender Salpetersäure. Wird von Reduktionsmitteln in Dinaphtyldihydrochinon übergeführt. Wird von $KMnO_4$ zu Diphtalsäure $C_{16}H_{10}O_6$ oxydirt. Absorbirt, in alkalischer Lösung, an der Luft Sauerstoff unter Bildung von 2-Oxy-α-Naphtochinon. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, αα-Binaphtyl. Verbindet sich mit Anilin zu Binaphtyldichinontetranilid.

Binaphtyldichinontetranilid $C_{44}H_{30}N_4O_2 = C_{20}H_6O_2(NH.C_6H_5)_4$. *B.* Entsteht, neben β-Naphtochinondianilid, beim Aufkochen von Binaphtylchinon mit Anilin und wenig Alkohol (KORN, *B.* 17, 3022). — Dunkelrothe, metallglänzende Blätter. Schmelzp.: 248—250°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Alkalien; löslich in Eisessig. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. — $C_{44}H_{30}N_4O_2.2HCl$. Scheidet sich aus der Lösung des Tetranilids in kalter, koncentrirter Salzsäure, auf Zusatz von Wasser, in Nadeln aus. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Binaphtyldihydrochinon, Binaphtyldichinol $C_{20}H_{14}O_4$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von Binaphtyldichinhydron (oder Binaphtyldichinon) mit dem doppelten Volumen einer gesättigten, wässerigen Lösung von SO_2 (STENHOUSE, GROVES, *A.* 194, 207). Aus β-Naphtochinon mit Sn + HCl (KORN, *B.* 17, 3024). Entsteht, neben Naphtochinonphenylhydrazid u. s. w., bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin oder Tolylhydrazin auf β-Naphtochinon (ZINCKE, RATHGEN, *B.* 19, 2492). — Farblose Nadeln (aus verdünnter, mit SO_2 versetzter Essigsäure). Schmelzp.: 176—178°. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, CS_2, Benzol, leicht in Eisessig. Wird leicht zu Binaphtyldichinon oxydirt.

Tetracetat $C_{28}H_{22}O_8 = C_{20}H_{10}(O.C_2H_3O)_4$. Seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 165—166° (KORN). Leicht löslich in Lösungsmitteln.

b. Isobinaphtyldichinon. *B.* Beim Vermischen der eisessigsauren Lösungen von 10 g Isobinaphtyl und 3 g CrO_3 (STAUB, SMITH, *Soc.* 47, 104). — Gelbes, amorphes Pulver. Bräunt sich bei 215° und schmilzt unter Zersetzung bei 250—260°. Wenig löslich in Lösungsmitteln.

β-Naphtochinonsulfonsäure $C_{10}H_6SO_5 = C_{10}H_5O_2.SO_3H$. a. 4-Sulfonsäure. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Oxydation von (5 g) 2-Amido-1-Naphtol-4-Sulfonsäure oder von 1-Amino-2-Naphtol-4-Sulfonsäure (BÖNIGER, *B.* 27, 25) mit (10 ccm) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (WITT, KAUFMANN, *B.* 24, 3162). $Na.C_{10}H_5SO_5$ (bei 110°). Goldgelbe — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Beim Schütteln des Kaliumsalzes mit Anilin entsteht 4-Anilino-1,2-Naphtochinon. Beim Erhitzen mit Anilin auf 120° entsteht Anilinonaphtochinonanil.

b. β-Sulfonsäure. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht, wenn man (10 g) 1-Amino-β-Naphtol-β-Sulfonsäure (s. Bd. II, S. 891) in kleinen Portionen in (10 ccm) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) einträgt (O. N. WITT, *B.* 24, 3154). — Die freie Säure ist äufserst unbeständig. Das Ammoniumsalz liefert mit SO_2 β-naphtohydrochinonsulfonsaures Ammonium. — $NH_4.C_{10}H_5SO_5$. Goldgelbe Nadeln.

1,2-Naptochinondisulfonsäure $C_{10}H_6S_2O_8 = C_{10}H_4O_2(SO_3H)_2$. a. 4-6-Disulfonsäure. Bei der Oxydation unterhalb 15° von 1-Aminonaphtol(2)-4,6-Disulfonsäure mit HNO_3 (von 40%) (BÖNIGER, *B.* 27, 3052). — $K_2.C_{10}H_4S_2O_8$. Goldgelbe Nädelchen. Beim Schütteln mit Anilin bei 45° entsteht anilinonaphtochinon-6-sulfonsaures Kalium.

b. 4,7-Disulfonsäure. *B.* Bei der Oxydation von 1-Aminonaphtol(2)-4,7-Disulfonsäure mit HNO_3 (von 30%) (BÖNIGER, *B.* 27, 3053). — $K_2.C_{10}H_4S_2O_8$. Goldgelbe Nädelchen. Mit Anilin entsteht anilinonaphtochinon-7-sulfonsaures Kalium.

4-Anilino-1,2-Naphtochinonsulfonsäure $C_{16}H_{11}NSO_5 = C_{10}H_4O(OH)(2)(N.C_6H_5).SO_3H$. a. 6-Sulfonsäure. *B.* Das Kalisalz entsteht beim Schütteln bei 45° von 1,2-naptochinon-4,6-disulfonsaurem Kali mit Anilin (BÖNIGER, *B.* 27, 3053). — $K.C_{16}H_{10}NSO_5$. Braunrothe Flocken.

b. 7-Sulfonsäure. *B.* Analog der 6-Sulfonsäure (BÖNIGER, *B.* 27, 3054). — Feurigrother Niederschlag. — $K.C_{16}H_{10}NSO_5$. Feurigrothe Nädelchen.

3. ***1,8-(γ-)Naphtochinon.*** *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von Dibrom-α-Naphtol mit rauchender Salpetersäure (MELDOLA, HUGHES, *A. Soc.* 57, 632). — Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich oberhalb 220°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird von SO_2 nicht angegriffen. Mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Dioxynaphtalin.

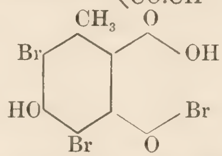
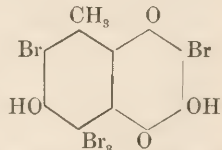
Nitronaphtochinon $C_{10}H_5NO_4 = C_{10}H_5(NO_2)O_2$. *B.* Entsteht, neben Nitronaphtalsäure, bei dreistündigem Kochen von 30 g Acenaphten mit 600 ccm Salpetersäure (spec.

Gew. = 1,2) (QUINCKE, *B.* 21, 1460). Wird von der Nitronaphtalsäure durch Natronlauge getrennt. — Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 208°.

Anilid $C_{16}H_{10}N_2O_2 = NH(C_6H_5).C_{10}H_4NO_2$. *B.* Beim Stehen von Nitronaphtochinon mit Anilin (QUINCKE, *B.* 21, 1462). — Dunkelviolette Nädelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 128°.

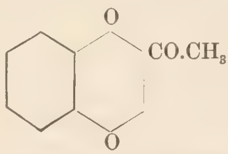
Diphenylaminderivat $C_{22}H_{14}N_2O_2 = N(C_6H_5)_2.C_{10}H_4NO_2$. *B.* Beim Kochen von Nitronaphtochinon mit Dipenylamin und Alkohol (QUINCKE, *B.* 21, 1462). — Krystallinische Flocken. Zersetzt sich unterhalb 80°.

2. Methylnaphtochinon $C_{11}H_8O_2 = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO.CH\\CO.CH\end{matrix}\right.$.

β-Bromcarmin $C_{11}H_5Br_3O_4$ =  oder .

B. Entsteht, neben α-Bromcarmin (s. Bd. II, S. 2097), beim Erwärmen von 50 g Carminsäure, gelöst in 1000 g Essigsäure (von 5%), mit 100 g Brom und findet sich in der vom α-Bromcarmin abfiltrirten Lösung. Man fällt diese mit viel Wasser, giefst den gebildeten Niederschlag (1 Thl.) ab und erwärmt ihn mit 1 Thl. KOH und 2 Thln. H_2O. Das gebildete Kaliumsalz wird abgesogen, durch verd. HCl zerlegt und das freie β-Bromcarmin mit wenig Alkohol ausgekocht und aus Aceton umkrystallisirt (W. WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3188; MILLER, ROHDE, *B.* 26, 2662). — Orangegelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 238°. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Dibromoxymethylbenzoyldicarbonsäure $C_{10}H_6Br_2O_6$ und das Säureanhydrid $C_9H_4Br_2O_4$. Liefert, beim Behandeln mit 1 Mol. Brom (und Soda), Methyltetrabromdioxyindoncarbonsäure $C_{11}H_6Br_4O_5$; überschüssiges Brom (+ Essigsäure) erzeugt α-Bromcarmin. Beim Erwärmen mit Zinkstaub + Natronlauge entsteht 1-Methyl-2,4-Dibromnaphten-3,5,7,8-Tetrol $C_{11}H_8Br_2O_4$. — $K_2.C_{11}H_3Br_3O_4$. Rothes Pulver, unlöslich in Kalilauge.

3. Guajenchinon $C_{12}H_{10}O_2$. *B.* Durch Behandeln von Guajen $C_{12}H_{12}$ mit CrO_3 und Essigsäure (WIESER, *M.* 1, 604). — Sublimirt in citronengelben Nadeln. Schmelzp.: 121 bis 122°. Ziemlich löslich in Wasser. Löst sich nicht in Soda oder $NaHSO_3$.

2-Acetyl-α-Naphtochinon $C_{12}H_8O_3$ = . *B.* Aus 2-Acetyl-4-Aminonaphtol(1), gelöst in sehr verd. Salzsäure, und $FeCl_3$ (FRIEDLAENDER, *B.* 28, 1950). — Honiggelbe Tafeln (aus Ligroïn). Schmilzt bei 78° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

4. Chinon $C_{15}H_{16}O_2$. **Chlorhydrolapachol** $C_{15}H_{15}ClO_2$, **Oxyhydrolapachol** $C_{15}H_{16}O_4$, **Dioxyhydrolapachol** $C_{15}H_{16}O_5$ s. Lapachon.

E. Chinone $C_nH_{2n-16}O_2$.

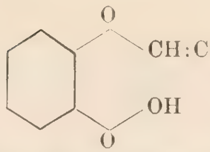
1. Chinone $C_{12}H_8O_2$.

Tetrachlorbiphenylchinon $C_{12}H_4Cl_4.O_2$ s. Bd. II, S. 988.
Tetrabrombiphenylchinon $C_{12}H_4Br_4.O_2$ s. Bd. II, S. 988.
Tetraoxydiphenochinon $C_{12}H_4(OH)_4O_2$ s. Bd. II, S. 1042.

2. Dioxyditolylchinon $C_{14}H_{12}O_4$ s. Bd. II, S. 955.

3. Chinon $C_{15}H_{14}O_2$.

Chinone $C_{15}H_{14}O_3$. 1. Grönhartin, Taigusäure, Oxyamylennaphtalin-

chinon, Lapachol 

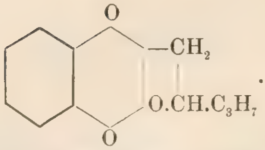
. Im „Grünherz" (Greenheart) von Surinam (STEIN, *Z.* 1867, 92). Im Taigu- oder Lapachoholz, das von verschiedenen südamerikanischen Bigogniaceen (Tecoma) abstammt (PATERNÒ, *G.* 12, 337; vgl. ARNAUDON, *J.* 1858, 264). Im Bethabarraholz (Westküste von Afrika) (GREENE, HOOKER, *Am.* 11, 267). — *B.* Entsteht, in kleiner Menge, beim Behandeln von Chlorhydrolapachol (s. d.) mit verd. Kalilauge und von Brom-β-Lapachon (s. d.) mit Zinkstaub und Natronlauge. — *D.* Man kocht 10 Thle. des Holzes mit $^1/_2$ Thl. krystallisirter Soda und 8 Thln. Wasser aus und filtrirt nach dem Erkalten. Das Ungelöste wird noch 2—3 Mal mit $^1/_{10}$ Thl. Soda und Wasser ausgekocht und die Auszüge durch HCl gefällt (PATERNÒ). Die gefällte Säure kocht man mit MgO und Wasser und fällt die Lösung durch HCl (PATERNÒ, CABERTI, *G.* 21, 381). — Kleine, gelbe, monokline Prismen (aus Aether oder Benzol) (PANEBIANCO, *G.* 10, 80). Schmelzp.: 138° (P.); 139,5—140,5° (GR., H.). Kann in einem Gasstrome theilweise sublimirt werden. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, leicht in heifsem Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, weniger in Aether, unlöslich in kochendem Wasser. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) wirkt, in der Wärme, lebhaft ein und erzeugt grofse Mengen Phtalsäure. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Isobutylen und Naphtalin. Mit Kalilauge und Zinkstaub entsteht eine krystallisirte, sehr unbeständige Hydrolapacholsäure $C_{15}H_{16}O_3$, die sich an der Luft rasch zu Lapachol oxydirt. Verbindet sich mit konc. HCl bei 50° zu Chlorhydrolapachol $C_{15}H_{15}ClO_3$; beim Kochen mit konc. HCl (+ Eisessig) entsteht α-Lapachon. Brom erzeugt Brom-β-Lapachon und Dibromhydrolapachol und dann Dibrom-β-Lapachon. Beim Kochen von Lapachol mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird ein bei 304—306° siedender, flüssiger Kohlenwasserstoff (Amylnaphtalin?) gebildet und daneben etwas β-Binaphtyl. Wandelt sich, beim Lösen in koncentrirtem Vitriolöl, in das isomere β-Lapachon um. Zerlegt, bei Siedehitze, kohlensaure Erden.

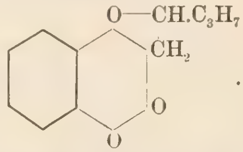
Salze: PATERNÒ. — $NH_4.\bar{A}$. Grofse, ziegelrothe Nadeln. Verliert leicht NH_3. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Tiefrothe, strahlig-krystallinische Masse. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 15,13 Thle. wasserfreies Salz. Weniger löslich in Alkohol. — $K.\bar{A}$. Gleicht dem Natriumsalz. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 33,28 Thle. Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Ziegelrother, amorpher Niederschlag, der beim Kochen in ein braunes, körniges Pulver übergeht. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 0,224 Thle. Salz. — $Sr.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Braunrother Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Sehr feine, lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 26° 0,23 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2$. Orangerother, pulveriger Niederschlag. Löst sich etwas in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen, flachen, braunrothen Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Scharlachrother, pulveriger Niederschlag.

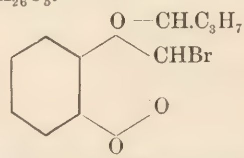
Anilinsalz $C_6H_7N.C_{15}H_{14}O_3$. Kleine, orangegelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121—122°. — o-Toluidinsalz $C_7H_9N.C_{15}H_{14}O_3$. Gelbe Tafeln. Schmelzp: 135°. — p-Toluidinsalz $C_7H_9N.C_{15}H_{14}O_3$. Orangegelbe Tafeln. Schmelzp.: 129,5—130°.

Acetylderivat $C_{17}H_{16}O_4 = C_{15}H_{13}(C_2H_3O)O_3$. *D.* Man erwärmt 3—7 Minuten ein Gemenge von 2 Thln. Lapachol, 2 Thln. Natriumacetat und 5 Thln. Essigsäureanhydrid, bis dasselbe sich grün zu färben beginnt. Dann fällt man mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Acetylchlorid wirkt, bei Siedehitze, nicht auf Lapachol ein (PATERNÒ, *G.* 12, 357). — Schwefelgelbe, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—83°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether und in kochendem Alkohol. Wird schon durch kaltes, alkoholisches Ammoniak verseift. In der eisessigsauren Lösung erzeugt Brom sofort Bromlapachol. Löst sich bei 0° in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) unter Bildung einer Nitroverbindung $C_{15}H_{12}(NO_2)(C_2H_3O)O_3$, die aus Benzol in mennigrothen Tafeln krystallisirt und bei 166—170° schmilzt.

Diacetylderivat $C_{19}H_{18}O_5 = C_{15}H_{12}O(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Wie bei dem Monoacetylderivat nur lässt man das Kochen des Gemisches $^1/_4$ Stunde andauern. Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es aus Alkohol um (PATERNÒ, *G.* 12, 360; PATERNÒ, MINUNNI, *G.* 19, 606). — Kleine Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 131—132°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Bleibt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, unverändert. Unlöslich in kohlensauren Alkalien. Löst sich in alkoholischem Kali; diese Lösung wird durch Wasser nicht gefällt; Säuren scheiden daraus Hydroisolapachon aus, das sich aber sofort zu Isolapachon oxydirt. Dieses krystallisirt aus wässerigem Alkohol in orangefarbenen, seideglänzenden, kleinen Nadeln. Schmilzt bei 140—141° und löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, aber nicht in Alkalien.

2. α-Lapachon . *B.* Bei $1^1/_4$ stündigem Erhitzen auf 100° von 2 g Lapachol mit 20 ccm Eisessig und 5 ccm HCl (spec. Gew. = 1,2) (HOOKER, *Soc.* 61, 635). Man fällt mit Wasser, kocht den gewaschenen Niederschlag mit 15 ccm Eisessig und 0,1 g CrO_3 und fällt durch Wasser. Man erwärmt die Lösung von 5 g β-Lapachon in 150 ccm HCl (spec. Gew. = 1,2) 1 Stunde lang auf 50—55° und dann $^1/_2$ Stunde lang auf 65° (H.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°. Bildet mit HCl ein Additionsprodukt, das aber, schon durch Wasser, zerlegt wird. Die Lösung in Vitriolöl hält bald β-Lapachon. Unlöslich in kalten Alkalien; beim Kochen mit verd. Kalilauge entsteht Oxyhydrolapachol.

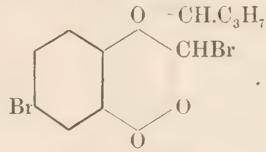
3. β-Lapachon . *B.* Beim Auflösen von Lapachol in Vitriolöl oder in eiskalter Salpetersäure (PATERNÒ, *G.* 12, 372). Beim Behandeln von Chlorhydrolapachol mit Alkalien oder Vitriolöl (HOOKER, *Soc.* 61, 634); aus α-Lapachon und Vitriolöl (H.). — *D.* Man schüttelt 1 Thl. Lapachol mit 5 Thln. Vitriolöl, gießt die Lösung in viel kaltes Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um. — Orangerothe, seideglänzende, flache Nadeln. Schmelzp.: 155—156°. Unlöslich in Wasser und in kalter Kalilauge, reichlich löslich in kochendem Alkohol, weniger in Aether, sehr leicht in Benzol. Löst sich in heißer Kalilauge, dabei in Oxyhydrolapachol $C_{15}H_{16}O_4$ übergehend. Bei der Einwirkung von Alkohol und Natrium entsteht Hydrolapachon $C_{15}H_{16}O_3$. Wird von NHO_3 langsam zu Phtalsäure oxydirt. Löst sich sehr leicht, mit intensiv orangerother Farbe, in konc. HCl, dabei erst Chlorhydrolapachol und hierauf α-Lapachon ausscheidend. Liefert, beim Glühenmit Zinkstaub, dieselben Produkte wie Lapachol. Liefert, mit HJ und Phosphor, dieselben Produkte wie Lapachol. Wird von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht der Körer $C_{30}H_{26}O_5$.

Bromlapachol $C_{15}H_{13}BrO_3$. a. β-Verbindung . *B.* Aus Lapachol mit Brom (und Eisessig) (PATERNÒ, *G.* 12, 353). — *D.* Man gießt die eiskalte Lösung von 30 g Lapachol in 400 ccm $CHCl_3$ in ein abgekühltes Gemisch aus 22 g Brom und 200 ccm $CHCl_3$, destillirt das Chloroform rasch ab und löst den Rückstand in 75 ccm Alkohol (HOOKER, *Soc.* 61, 640). — Orangerothe, glasglänzende Täfelchen (aus Alkohol). Die völlige reine Substanz krystallisirt auch in Nadeln. Schmelzp.: 139—140°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem Aether; löslich in Benzol und Essigsäure. Unlöslich in kalten, wässerigen Alkalien. Löst sich unzersetzt in kalter, gewöhnlicher Salpetersäure; beim Erwärmen wird Phtalsäure gebildet. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl. Bildet sehr unbeständige Additionsprodukte mit HCl und HBr. Beim Kochen mit sehr verd. Natronlauge entsteht Dioxyhydrolapachol. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, denselben Körper $C_{30}H_{26}O_5$, der auch aus β-Lapachon entsteht. Wird von Zinkstaub (+ Kalilauge) zu Lapachol reducirt (PATERNÒ, CABERTI, *G.* 21, 374).

b. α-Verbindung $C_6H_8Br\left\langle\begin{matrix}CO-C.C_5H_9\\ CO-\ddot{C}.OH\end{matrix}\right.$. *B.* Man zerreibt innig 10 g Dibrom-β-Lapachon mit 100 ccm Natronlauge von 10% und trägt, unter stetem Schütteln, 10 g Zinkstaub ein (HOOKER, *Soc.* 65, 16). Nach 1 Stunde gießt man 1,5 l Wasser hinzu und leitet in die abgegossene Lösung einige Stunden Luft ein. Die filtrirte Lösung wird dann in verd. HCl gegossen. — Goldglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171°. Wird durch trockenes Brom (+ $CHCl_3$) in Brom-β-Lapachon umgewandelt. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von n-Brom-β-Lapachon.

c. n-Brom-β-Lapachon $C_6H_3Br\langle{}^{CO-C:C_5H_{10}}_{CO-\dot{C}.\dot{O}}$. *B.* Man gieſst 5 g α-Bromlapachol in 25 ccm Vitriolöl und fällt durch viel Wasser (HOOKER, *Soc.* 65, 18). Bei 1¼ stündigem Stehen einer Lösung von n-Brom-α-Lapachon (s. u.) oder Bromhydroxyhydrolapachol in Vitriolöl (H.). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 205° unter Zersetzung. Wird von HBr (oder HCl) in n-Brom-α-Lapachon umgewandelt. Beim Kochen mit verd. Natronlauge entsteht Bromhydroxyhydrolapachol.

d. n-Brom-α-Lapachon $C_6H_3Br\langle{}^{CO-C.C_5H_{10}}_{CO-\dot{C}.\dot{O}}$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 4 g n-Brom-β-Lapachon und 120 ccm HBr (spec. Gew. = 1,49) allmählich nahe bis zum Sieden, bis die Lösung gelb geworden ist (HOOKER, *Soc.* 65, 19). — Blassgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172,5—173,5°. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von n-Brom-β-Lapachon.

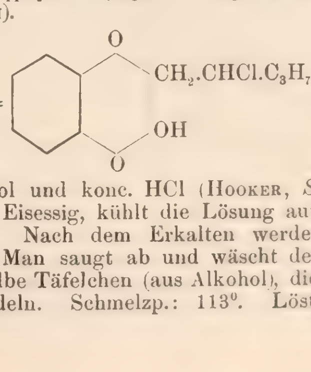
Dibrom-β-Lapachon $C_{15}H_{12}Br_2O_3$ =  . *B.* Man gieſst rasch und ohne abzukühlen 20 g Lapachol, gelöst in 400 ccm $CHCl_3$, in ein Gemisch aus 27,4 g Brom und 200 ccm $CHCl_3$ und erhitzt das Gemenge, in einer verstöpselten Flasche, 48 Stunden lang auf 40° (HOOKER, GRAY, *Soc.* 63, 426). Man verjagt das $CHCl_3$, gieſst auf den Rückstand sofort 150 ccm kochenden Alkohol und filtrirt nach 18—20 Stunden ab. Beim Versetzen einer Lösung von α-Bromlapachol in $CHCl_3$ mit Brom, gelöst in $CHCl_3$ (HOOKER, *Soc.* 65, 17). — Orangerothe Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol. Bei längerem Kochen mit verd. Natronlauge entsteht Bromdioxyhydrolapachol. Mit Zinkstaub (+ Natronlauge) entsteht Bromlapachol.

Oxime $C_{15}H_{15}NO_3$. a. Lapacholoxim. *B.* Bei 3—4tägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Lapachol mit $NH_3O.HCl$ und Soda (PATERNÒ, MINUNNI, *G.* 19, 612). Man fällt mit verd. HCl. — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schwärzt sich oberhalb 160° (HOOKER, WILSON, *Soc.* 65, 721). Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von Vitriolöl in β-Lapachonoxim umgewandelt.

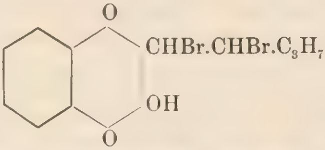
b. α-Lapachonoxim $C_6H_4\langle{}^{CO - - C.C_5H_{10}}_{C(N.OH).\dot{C}.\dot{O}}$. *B.* In die Lösung von 3 g α-Lapachon und 2 g $NH_3O.HCl$ in 50 ccm Alkohol gieſst man eine 10 procentige Aetznatronlösung, lässt 20 Min. stehen, verdünnt dann mit 400 ccm Wasser und säuert mit verd. HCl an (HOOKER, WILSON, *Soc.* 65, 723). — Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 204° unter Zersetzung, zu einer schwarzen Flüssigkeit. Wandelt sich, bei zweitägigem Stehen mit Vitriolöl, in β-Lapachonoxim um. — Das charakteristische Natriumsalz bildet lachsfarbene Nadeln oder orangefarbene Täfelchen.

c. β-Lapachonoxim. *B.* Beim Vermischen der warmen alkoholischen Lösungen von 2 Thln. Lapachon und 1 Thl. $NH_3O.HCl$ (PATERNÒ, MINUNNI). Entsteht auch beim Auflösen von Oxyhydrolapacholoxim, Lapacholoxim oder α-Lapachonoxim in Vitriolöl (HOOKER, WILSON, *Soc.* 65, 724). — Orangegelbe, seideglänzende, kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168,5—169,5°. Unlöslich in Natronlauge (von 1 %) (Trennung von α-Lapachonoxim).

Benzoylderivat $C_{22}H_{19}NO_4 = C_{15}H_{14}O_2.N.OC_7H_5O$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180—181° (PATERNO, MINUNNI).

Chlorhydrolapachol $C_{15}H_{15}ClO_3$ =  . *B.* Aus Oxyhydrolapachol, β-Lapachon oder Lapachol und konc. HCl (HOOKER, *Soc.* 61, 632). — *D.* Man erhitzt 20 g Lapachol mit 300 ccm Eisessig, kühlt die Lösung auf 50° ab und gieſst 100 ccm HCl (spec. Gew. = 1,2) hinzu. Nach dem Erkalten werden noch allmählich 300 ccm derselben Salzsäure zugefügt. Man saugt ab und wäscht den Niederschlag mit konc. HCl und dann mit Wasser. — Gelbe Täfelchen (aus Alkohol), die sich, beim Stehen in der Mutterlauge, in Prismen umwandeln. Schmelzp.: 113°. Löst sich mit intensiv

orangerother Farbe in Vitriolöl, dabei in HCl und β-Lapachon zerfallend. Unlöslich in konc. HCl. Beim Erhitzen mit Essigsäure entstehen HCl, α- und β-Lapachon. Wandelt sich, beim Erhitzen mit HCl im Rohr auf 100°, in α-Lapachon um. Löst sich leicht in verd. Kalilauge, dabei in HCl, Oxyhydrolapachol, Lapachol, α- und β-Lapachon zerfallend.

Dibromhydrolapachol $C_{15}H_{14}Br_2O_3$ =  . *B.* Entsteht, neben Brom-β-Lapachon (s. d.), bei der Einwirkung von Brom auf Lapachol und findet sich in den Mutterlaugen des Bromlapachons (HOOKER, *Soc.* 61, 643). — Krystallisirt aus Alkohol, mit $^1/_3$ Mol. C_2H_6O, in gelben Tafeln. Die alkoholfreie Substanz schmilzt bei 132°. Wird von Vitriolöl allmählich in Brom-β-Lapachon umgewandelt. Verd. Natronlauge erzeugt Dioxyhydrolapachol.

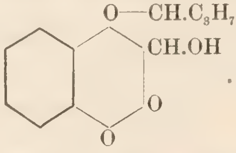
Verbindung $(C_{15}H_{13}Br_3O_3)_2.HBr$. *B.* Scheidet sich aus beim Stehen der Mutterlaugen von der Darstellung des Dibrom-β-Lapachons (s. d.) (HOOKER, GRAY, *Soc.* 63, 433). — Feine Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt gegen 200° unter totaler Zersetzung. Aeufserst schwer löslich in Alkohol. Beim Stehen mit verd. Natronlauge entsteht u. a. Bromdioxyhydrolapachol.

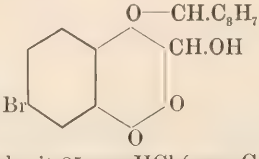
Oxylapachol $C_{15}H_{14}O_4$. a. α-Derivat. *V.* In den Samen von Lomatia ilicifolia und L. longifolia (Australien) (RENNIE, *Soc.* 67, 787). Wird den Samen, durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser, entzogen. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Phtalsäure und Essigsäure. Wird die Lösung in wenig Vitriolöl sofort in Wasser gegossen, so scheidet sich das Anhydrid des β-Oxylapachols aus; bleibt die Lösung aber $^1/_4$ Stunde stehen, so wird, durch Wasser, Oxy-β-Lapachon gefällt. — $Ca(C_{15}H_{13}O_4)_2 + H_2O$ (über H_2SO_4). Fast schwarze Warzen. — $Ba(C_{15}H_{13}O_4)_2 + H_2O$ (bei 100°). Orangefarbene Nadeln. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Kastanienbrauner, krystallinischer Niederschlag.

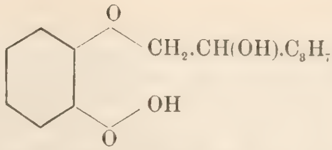
Diacetat $C_{19}H_{18}O_6 = C_{15}H_{12}O_2(C_2H_3O_2)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82° (RENNIE).

b. β-Derivat. *B.* Beim Kochen des Anhydrids $C_{15}H_{12}O_3$ (s. u.) mit konc. Kalilauge (RENNIE, *Soc.* 67, 793). Man säuert an. — Gelbe Nadeln (aus essigsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 109—110°.

Anhydrid $C_{15}H_{12}O_3$. *B.* Man löst Oxylapachol in möglichst wenig Vitriolöl und fällt die Lösung sofort durch Eiswasser (R.). — Rothe, seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 110—111°. Unlöslich in Wasser, löslich in Wasser u. s. w.

c. Oxy-β-Lapachon  . *B.* Bei einstündigem Stehen von 2 g Dioxyhydrolapachol mit 5 ccm HCl (spec. Gew. = 1,2) (HOOKER, *Soc.* 61, 649). Man fällt durch Wasser. Bei $^1/_4$ stündigem Stehen einer Lösung von Oxylapachol in wenig Vitriolöl (RENNIE, *Soc.* 67, 792). Man fällt durch Eiswasser. — Rothe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 201,5°. Unlöslich in kalten, verdünnten Alkalien; beim Kochen damit entsteht Dioxyhydrolapachon.

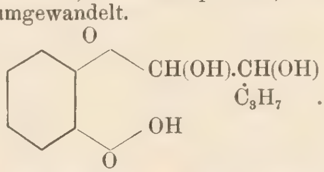
Bromoxy-β-Lapachon $C_{15}H_{13}BrO_4$ =  . *B.* Bei $2^1/_2$ stündigem Stehen von 1 g Bromdioxyhydrolapachol mit 25 ccm HCl (spec. Gew. = 1,20) (HOOKER, GRAY, *Soc.* 63, 430). Man fällt durch Wasser. — Orangerothe Schuppen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 247° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol. Geht, durch Kochen mit 1 procentiger Kalilösung, in Bromdioxyhydrolapachol über.

Oxyhydrolapachol $C_{15}H_{16}O_4$ =  . *B.* Beim Erwärmen von 8 g *β*-Lapachon mit 4 g Kali, gelöst in 150 ccm H_2O (HOOKER, *Soc.* 61, 628). Man fällt die Lösung durch Essigsäure. — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von verd. HCl rasch in *β*-Lapachon umgewandelt. Löst sich in konc. HCl, dabei in Chlorhydrolapachol übergehend. — $Ca(C_{15}H_{15}O_4)_2$. Dunkelrothe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Orangefarbene, seideglänzende Nadeln. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Dunkelrothbraune Nadeln.

Verbindung $C_{26}H_{26}O_5$ (?). *B.* Beim Kochen von Lapachon oder Bromlapachol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PATERNÒ, *G.* 12, 373; PATERNÒ, MINUNNI, *G.* 19, 618). — *D.* Man erwärmt ein Gemenge von 25 g Lapachon, 40 g Natriumacetat und 150 g Essigsäureanhydrid, fällt mit Wasser und wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Aether. — Bronzerothe Tafeln mit blauem Reflex, die im durchscheinenden Lichte goldgelb erscheinen. Wird beim Reiben indigblau, kupferglänzend. Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, doch ist die Lösung in Alkohol oder Aether himmelblau gefärbt. Etwas löslich in CS_2 und PCl_3. Löslich in 1300 Thln. kochendem und in 3000 Thln. kaltem Essigsäureanhydrid. Sehr beständig. Unlöslich in kochender Kalilauge; löst sich unter Zersetzung in Vitriolöl und in kochender HNO_3.

Oxyhydrolapacholoxim (1) $C_{15}H_{17}NO_4 = C_6H_4\left<\begin{matrix}CO\text{——}C.C_5H_{10}.OH\\ C(N.OH).\ddot{C}.OH\end{matrix}\right.$. Gelbe Täfelchen und Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 165—170°, unter Zersetzung (HOOKER, WILSON, *Soc.* 65, 722). Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von Vitriolöl in *β*- und wenig *α*-Lapachonoxim umgewandelt.

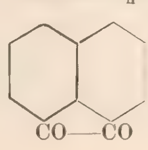
Bromhydroxyhydrolapachol $C_{15}H_{15}BrO_4 = C_6H_3Br\left<\begin{matrix}CO-C.C_5H_{10}.OH\\ CO-\ddot{C}.OH\end{matrix}\right.$ *B.* Beim Kochen von n-Brom-*α*- oder *β*-Lapachon mit Natronlauge (von 2%) (HOOKER, *Soc.* 65, 19). Man fällt die filtrirte Lösung durch verd. Essigsäure. — Goldglänzende Blättchen oder grofse, schwere Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 104,5—105,5°. Wird von Vitriolöl rasch in n-Brom-*β*-Lapachon umgewandelt.

Dioxyhydrolapachol $C_{15}H_{16}O_5$ =  . *B.* Bei ¼stündigem Kochen von Brom-*β*-Lapachon (12 g) mit 900 ccm Natronlauge (von 1%) (HOOKER, *Soc.* 61, 647). Man fällt die kalte, filtrirte Lösung durch Essigsäure und filtrirt rasch. Die Ausscheidung des Dioxyhydrolapachols ist in 24 Stunden beendet. Entsteht auch bei der Einwirkung von verd. Alkalien auf Brom-*β*-Lapachon und Oxy-*β*-Lapachon (H.). — Kleine Prismen oder lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 181—182°. Wird von HCl in Oxy-*β*-Lapachon umgewandelt.

Bromdioxyhydrolapachol $C_{15}H_{15}BrO_5 = C_{10}H_3Br(OH)O_2.C_5H_{11}O_2$. *B.* Man reibt 6 g Dibrom-*β*-Lapachon allmählich mit 400 ccm Natronlauge (von 1%) an, kocht 1 Stunde lang am Kühler und fällt die filtrirte Lösung, noch heifs, durch Essigsäure (HOOKER, GRAY, *Soc.* 63, 428). — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol entsteht Bromoxy-*β*-Lapachon.

2. Isolapachol $C_5H_9.C_{10}H_4(OH).O$. *B.* Beim Erhitzen von Oxynaphtochinon (gelöst in Eisessig) mit Isovaleraldehyd und konc. HCl (HOOKER, *Proc. chem. soc.* Nr. 131, 259). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 119—120°. — Das Acetat schmilzt bei 74°.

F. Chinone $C_nH_{2n-18}O_2$.

I. Acenaphtenchinon $C_{12}H_6O_2$ =  . *B.* Bei der Oxydation von Ace-

naphten (GRAEBE, GFELLER, *A.* 276, 4). Man erwärmt 10 g Acenaphten, in einer Schale, mit 70 ccm Eisessig auf 90—95°, entfernt das Feuer und trägt auf einmal 40—45 g pulverisirtes $Na_2Cr_2O_7$ ein. Nach einigen Minuten gieſst man 200—250 ccm heiſses Wasser hinzu und saugt die Chromlösung ab. Den Filterinhalt erwärmt man ½—1 Stunde lang mit 60—75 ccm Sodalösung (von 10%) (um Naphtalsäureanhydrid auszuziehen) und dann mit 40 ccm $NaHSO_3$-Lösung (von 40%). Man giebt noch 75 ccm H_2O hinzu, erwärmt einige Zeit nahe zum Sieden, filtrirt dann und kocht das Filtrat mit verd. H_2SO_4. — Krystallisirt und sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 261°. 100 g Eisessig lösen bei 15° 0,15 g. Sehr wenig löslich in Alkohol. Geht, durch mit konc. Kalilauge, in eine Säure $C_{12}H_8O_3$ über. Ebenso, quantitativ, durch Oxydation. Beim Behandeln mit Zinkstaub (+ Eisessig) entsteht Acenaphtenon $C_{12}H_8O$. Mit HJ (+ Phosphor) entsteht bei 120° Biacenaphtylidendion $C_{24}H_{12}O_2$. PCl_5 erzeugt Dichloracenaphtenon. Konc. NH_3 erzeugt bei 100° die Verbindung $C_{24}H_{12}N_2O$. — $C_{12}H_6O_2.NaHSO_3 + 2H_2O$. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Verbindung $C_{24}H_{12}N_2O = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}C-O-C\\ \diagdown \quad \diagup\\ C:N \quad N:C\end{matrix}\right\rangle C_{10}H_6$. *B.* Bei 2—3stündigem Erhitzen auf 100° von Acenaphtenchinon mit konc. wässrigem NH_3 (GRAEBE, GFELLER, *A.* 276, 9). — Roth. Schmilzt nicht bei 300°. Sehr wenig löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol.

Dioxim $C_{12}H_8N_2O_2 = C_{12}H_6(C:N.OH)_2$. Kryställchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 222° unter Zersetzung (GRAEBE, GFELLER). Schwer löslich.

Phenylhydrazon $C_{18}H_{12}N_2O = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CO\\ C(N_2H.C_6H_5)\end{matrix}\right.$. Orangefarbene Nädelchen. Schmelzp.: 179° (GR., G., *A.* 276, 10).

Bis-Phenylhydrazon $C_{24}H_{18}N_4 = C_{10}H_6(C:N_2H.C_6H_5)_2$. Dunkelgelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 219° (GR., G.).

2. Chinone $C_{13}H_8O_2$.

1. ***Fluorenchinon.*** *B.* Entsteht, neben Diphenylenketon, beim Behandeln von Fluoren $C_{13}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (BARBIER, *A. ch.* [5] 7, 500). Man fällt das Produkt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus einem Gemenge von Benzol und Alkohol um. — Körnige Aggregate (aus Benzol). Schmelzp.: 181—182°. Wässerige schweflige Säure erzeugt bei 100° ein Reduktionsprodukt.

Durch Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Phenol mit 5 Thln. Bleioxyd erhielten BEHR und DORP (*B.* 7, 399) eine kleine Menge eines bei 173—174° schmelzenden **Körpers** $C_{13}H_8O_2$, der (aus verdünntem Alkohol) in Nadeln krystallisirte, sich nicht in Alkalien, aber leicht in Alkohol und Benzol löste. Mit Brom lieferte er das (aus Alkohol) in Nadeln krystallisirende **Dibromderivat** $C_{13}H_6Br_2O_2$ (Schmelzp.: 211—212°). — Vielleicht war dieser Körper Fluorenchinon.

2. ***γ-Methylenbiphenylchinon.*** *B.* Aus γ-Methylenbiphenyl $C_{13}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY, *Soc.* 37, 709). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 280—281°. Sublimirt, ohne vorher zu schmelzen. Kaum löslich in kaltem Alkohol, wenig in heiſsem.

3. ***δ-Methylenbiphenylchinon.*** *B.* Aus δ-Methylenbiphenyl $C_{13}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY). — Weiſses Pulver. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 276—278°. Mäſsig löslich in Eisessig.

3. Chinon $C_{14}H_{10}O_2$.

Ditolyldichinon $C_{14}H_{10}O_4$ s. Bd. II, S. 956.

4. Dithymoläthylenchinon $C_{22}H_{26}O_2$ s. Bd. II, S. 999.

G. Chinone $C_nH_{2n-20}O_2$.

Im **Anthrachinon** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ sind zwei Sauerstoffatome an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen, im Anthracen, in der p-Stellung getreten. Es bleibt aber zu erforschen, in welcher Weise die Sauerstoffatome gebunden sind. Die Formel des Anthrachinons kann nämlich geschrieben werden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \text{ und } C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C:O\\C:O\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

Die zweite Formel ist die eines **Diketones**, und wirklich erinnert das Anthrachinon, in seinem Verhalten, vielfach an diese Körperklasse.

Im Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ sind aber ganz unzweifelhaft zwei Wasserstoffatome in der o-Stellung durch zwei Sauerstoffatome vertreten. Auch hier ist eine zweifache Auffassung möglich:

$$\begin{matrix}C_6H_4.C.O\\C_6H_4.C.O\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}C_6H_4.CO\\C_6H_4.CO\end{matrix}.$$

Die zweite Formel ist die eines Diketons (Phenanthrenchinon verbindet sich wie viele Ketone mit Alkalidisulfiten).

Im Anthrachinon ist jede CO-Gruppe mit zwei Benzolresten C_6H_4 verbunden, im Phenanthrenchinon nur mit einem (Sommaruga, *B.* 12, 981).

Diejenigen Chinone, welche eigentlich als Diketone aufzufassen sind, und deren Sauerstoffatome benachbart liegen (Phenanthrenchinon, Chrysochinon), liefern, beim Erhitzen mit Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ und wässrigem Ammoniak, Kondensationsprodukte.

$$\begin{matrix}C_6H_4.CO\\C_6H_4.CO\end{matrix} + C_6H_5.CHO + NH_3 = \begin{matrix}C_6H_4.CO\\C_6H_4.CN\end{matrix}\rangle C.C_6H_5 + 2H_2O.$$

Chinone, in denen die Sauerstoffatome die p-Stellung einnehmen (Chinon $C_6H_4O_2$, α-Naphtochinon) liefern, mit den Aldehyden und NH_3, keine solchen Derivate (Japp, Streatfeild, *Soc.* 41, 157).

Anthrachinon und Phenanthrenchinon entstehen durch Oxydation von Anthracen, resp. Phenanthren mit Chromsäure. Ebenso entsteht, durch Oxydation von Anthracendisulfonsäure, Anthrachinondisulfonsäure, aus Tetrabromanthracen, Dibromanthrachinon u. s. w.

Ketonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$ von der Formel $R.CO[1].C_6H_4.CO_2H[2]$ liefern, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Anthrachinon, resp. dessen Homologe. $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H = C_6H_4(CO)_2.C_6H_4 + H_2O$. Die o-Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ von der Form $C_nH_{2n-7}.CH_2[1].C_6H_4.CO_2H[2]$ liefern, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Anthrachinon. I. $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + H_2O$. — II. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 2H_2SO_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 3H_2O + 2SO_2$.

Anthrachinon wird auch gebildet durch Behandeln eines Gemenges von Benzol und Phtalylchlorid mit Zinkstaub oder mit Chloraluminium.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix}\right. + C_6H_6 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + 2HCl.$$

In analoger Weise entsteht Oxyanthrachinon durch Behandeln eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit Vitriolöl.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + C_6H_5.OH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.OH + H_2O.$$

Wendet man bei dieser Reaktion Oxyphenole (zweiatomige Phenole) an, wie Hydrochinon, so erhält man ein Dioxyanthrachinon. Mit Pyrogallol entsteht ein Trioxyanthrachinon. $C_6H_4(CO)_2O + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2 + H_2O$ u. s. w.

Oxyanthrachinon entsteht auch durch Behandeln von Aminoanthrachinon mit salpetriger Säure, sowie beim Schmelzen von Bromanthrachinon oder Anthrachinonsulfonsäure mit Kali. Ebenso erhält man Dioxyanthrachinon durch Schmelzen von Dichloranthrachinon, Anthrachinondisulfonsäure u. s. w. mit Kali.

Dioxyanthrachinone werden ebenfalls gebildet durch Behandeln von m-Oxybenzoësäure mit Vitriolöl: $2OH.C_6H_4.CO.OH = OH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.OH + 2H_2O$.

Ebenso entsteht aus 3,5-Dioxybenzoësäure $(OH)_2.C_6H_3.CO_2H$: Tetroxyanthrachinon $(OH)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$ und aus Gallussäure $(OH)_3.C_6H_2.CO_2H$: Hexaoxyanthrachinon $(OH)_3.C_6H(CO)_2.C_6H(OH)_3$. Durch Behandeln eines Gemenges von Gallussäure und Benzoësäure mit Vitriolöl entsteht Trioxyanthrachinon $C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)_3$. Diese Reaktion zeigen die Homologen der m-Oxybenzoësäure, welche das Hydroxyl an der m-Stelle (zum Carboxyl) enthalten. Man beobachtet sie überhaupt an m-Oxysäuren, wie z. B. den beiden Oxyphtalsäuren. Sind in einer Oxysäure zwei oder mehr Hydroxyle vorhanden, so verläuft die Reaktion nur dann glatt, wenn zwei Hydroxyle in der m-Stellung zum Carboxyl stehen (Liebermann, Kostanecki, *A.* 240, 260). Steht ein Hydroxyl in der m-Stellung,

ein anderes in der o- oder p-Stellung, so wird die Bildung von Oxyanthrachinonen sehr beeinträchtigt.

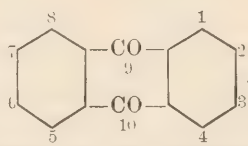
Eine Anlagerung von Sauerstoff an die Oxyanthrachinone gelingt aber auch in anderer Art. So wandeln sich beide Oxyanthrachinone, beim Schmelzen mit Kali, in Alizarin um. $C_6H_4(CO)_2.C_6H_3(OH) + H_2O = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2 + H_2$. Auch alle Dioxyanthrachinone, das Alizarin ausgenommen, nehmen, beim Schmelzen mit Kali, Sauerstoff auf und gehen in Derivate mit „Alizarinstellung" über, d. h. in solche Derivate des Anthrachinons, in welchen sich zwei Hydroxyle in der o-Stellung 1, 2 befinden. Aus dem Alizarin entsteht Purpurin, wenn man es mit einem Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure behandelt. $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2 + O = C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)_3$. Umgekehrt lässt sich Alizarin $C_6H_4.C_2O_2.C_6H_2(OH)_2$, durch alkalische Zinnchlorürlösung, zu Oxyanthrachinon reduciren.

Durch anhaltendes Schmelzen mit Kali werden manche Oxyanthrachinone gespalten. So entstehen z. B. auf diese Weise aus Alizarin: Benzoësäure und Protokatechusäure. $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2 + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + (OH)_2.C_6H_3.CO_2H$. Von Salpetersäure werden manche Oxyanthrachinone zu Phtalsäure oxydirt.

Reduktionsmittel bewirken den allmählichen Austausch der beiden Sauerstoffatome im Anthrachinon und dessen Hydroxylderivaten. Aus Anthrachinon entsteht, mit Zinkstaub und Natronlauge, Oxyanthranol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)}{CO}>C_6H_4$, während mit Zinkstaub und Ammoniak gebildet werden: Anthranol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.OH}{CH}>C_6H_4$ und Hydroanthranol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.OH}{CH_2}>C_6H_4$. Durch Zinkstaub und Ammoniak wird Oxyanthrachinon zu Oxyanthrol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.OH}{CH}>C_6H_3.OH$ reducirt. Aus Alizarin erhält man, auf dieselbe Art, Desoxyalizarin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.OH}{CH}>C_6H_2(OH)_2$. Jodwasserstoffsäure reducirt Anthrachinon und die Oxyanthrachinone zu Anthracen. Dieser Kohlenwasserstoff wird auch gebildet beim Glühen von Anthrachinon und allen seinen Hydroxylderivaten mit Zinkstaub.

Von den Oxyanthrachinonen sind viele (z. B. Alizarin) dadurch ausgezeichnet, dass sie gebeizte Zeuge färben. Es thun dies alle diejenigen Oxyanthrachinone, welche zwei Hydroxyle neben einander, in einem Kerne, enthalten (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 240, 246). Daher färben Monooxyanthrachinone überhaupt nicht, wohl aber Purpurin, Anthragallol, Rufigallussäure u. s. w. Dabei ist aber erforderlich, dass beide Hydroxyle frei sind, und nicht etwa der Wasserstoff darin theilweise oder ganz durch Radikale vertreteten ist. Alizarinmethyläther $CH_3O.C_{14}H_6O_2.OH$ und Alizarindiacetat $C_{14}H_6O_2(O.C_2H_3O)_2$ sind keine Farbstoffe.

I. Chinone $C_{14}H_8O_2$.

1. ***Anthrachinon*** $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$ = 

. *B.* Bei der Oxydation von Anthracen (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 16, 366; ANDERSON, *A.* 122, 301). Bei der Destillation von Calciumbenzoat (Nebenprodukt bei der Darstellung von Benzophenon) (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 908) und auch bei der Destillation von Benzoësäure mit P_2O_5, wahrscheinlich infolge vorheriger Bildung von o-Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$. Diese Säure (aber nicht p-Benzoylbenzoësäure) liefert, schon bei der Destillation für sich (ULLMANN, *A.* 291, 24) oder beim Erhitzen mit P_2O_5, Anthrachinon (BEHR, DORP, *B.* 7, 578). Beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit Schwefelsäure (LIEBERMANN, *B.* 7, 805; PERKIN, *Soc.* 59, 1012). Bei der Oxydation von o-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$ mit Braunstein und Schwefelsäure (BEHR, DORP, *B.* 6, 753; 7, 16). Beim Erhitzen eines Gemenges von Phtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ und Benzol mit Zinkstaub auf 220° (PICCARD, *B.* 7, 1785) oder aus Phtalylchlorid und Benzol mit Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 523). Bei der trockenen Destillation von phtalsaurem Kalk (PANAOTOVITS, *B.* 17, 313). $2C_6H_4(CO_2)_2.Ca = C_{14}H_8O_2 + 2CaCO_3$. — *D.* Man tröpfelt in die heiße Lösung von Anthracen in Eisessig allmählich eine Lösung von überschüssigem Chromsäureanhydrid (in wenig Wasser und mit Eisessig verdünnt) und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag wird destillirt (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 285). — Darstellung im Kleinen (Vorlesungsversuch). Man leitet in die siedende Lösung von 1 Thl. Anthracen in 4—6 Thln. Alkohol Chlor ein oder fügt Brom hinzu. Man

filtrirt, nach dem Erkalten, wäscht den Niederschlag mit kaltem Alkohol, dann mit verd. Natronlauge und sublimirt ihn hierauf (CLAUS, *B.* 10, 926). — Darstellung im Grofsen. Man oxydirt Anthracen mit der theoretischen Menge $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4. Das rohe Anthrachinon wird, nach dem Trocknen, mit der $2^1/_2$fachen Menge Vitriolöl auf 80—100° erhitzt und die Lösung, nach dem Erkalten, in die 20fache Menge kochenden Wassers gegossen. Der gewaschene und getrocknete Niederschlag wird der Sublimation im überhitzten Dampfstrom unterworfen (E. KOPP, *J.* 1878, 1188). — Rhombische Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 587). Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 273°. Siedep.: 379 bis 381° (kor.) (RECKLINGHAUSEN, *B.* 26, 1515). Spec. Gew. = 1,419—1,438 (SCHROEDER, *B.* 13, 1071). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas reichlicher in heifsem Benzol, wenig in kaltem. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 0,05 Thle. und bei Siedehitze 2,249 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 15° 0,19 Thle. und bei 100° 2,56 Thle. (BECHI, *B.* 12, 1978). Sehr beständig. Wird von Oxydationsmitteln kaum angegriffen. Alkoholisches Kali ist bei 200° ohne Wirkung. Geht, beim Erhitzen mit festem Kali auf 250°, ziemlich glatt in Benzoësäure über (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 129). $C_{14}H_8O_2 + 2KHO = 2C_7H_5O_2.K$. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht Oxanthranol $C_{14}H_{10}O_2$. Fügt man dem Gemische Alkylbromide hinzu, so entstehen Alkylderivate des Oxanthranols; mit Benzylchlorid wird aber Benzylhydroxanthranol gebildet. Mit Zinkstaub und Ammoniak entstehen Anthrapinakon $C_{28}H_{22}O_2$, Dihydroanthranol $C_{14}H_{12}O$ und Anthranol $C_{14}H_{10}O$. Mit Sn und HCl entstehen Anthranol und Bianthryl $C_{28}H_{18}$. Beim Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium auf hohe Temperatur werden Anthranol und Anthracen gebildet (WILLGERODT, *B.* 20, 2470). Liefert, mit Harnstoff bei 300°, die Verbindung $C_{15}H_{10}N_2O_2$ (GRIMALDI, *G.* 25 [1] 79). Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 220° entsteht Anthracen (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 336). Beim Aufkochen mit Eisessig, Natriumacetat und Zinkstaub entsteht Diacetyloxanthranol $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird zunächst Anthranol gebildet, dann Anthracen und hierauf Anthracenhydrür. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Anthracen erhalten. Beim Erhitzen mit (2 Mol.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 200° entsteht Trichloranthracen. $C_{14}H_8O_2 + 2PCl_5 = C_{14}H_7Cl_3 + 2POCl_3 + HCl$. Brom ist, in der Kälte, ohne Wirkung; bei 100° erzeugt es Dibromanthrachinon. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entstehen Anthrachinonmono- und -disulfonsäure. Rauchende Schwefelsäure erzeugt bei 30° Hexaoxyanthrachinon. Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol, erst bei 180°, Isonitrosoanthrachinon.

Reaktion auf Anthrachinon. Man vermischt Anthrachinon (1 mg ist genügend) mit etwas Natriumamalgam, giefst absoluten (alkoholfreien) Aether hinzu und schüttelt um. Giefst man nun einige Tropfen Wasser hinzu, so entsteht eine rothe Färbung, die beim Umschütteln infolge des Luftzutrittes verschwindet. Uebergiefst man das Gemenge von Anthrachinon und Natriumamalgam mit absolutem Alkohol, so entsteht eine grüne Färbung, die, beim Durchschütteln mit Luft, verschwindet. Bei ruhigem Stehen treten beide Färbungen wieder auf (CLAUS, *B.* 10, 927). Um Spuren von Anthrachinon zu erkennen, löst man die zu untersuchende Substanz in 1—2 Tropfen Natronlauge und kocht, nach dem Zusatze von Wasser und Zinkstaub. Es erfolgt eine intensive Rothfärbung, und die filtrirte Lösung scheidet, beim Schütteln, farbloses Anthrachinon ab und entfärbt sich. Allein durch Kochen mit Zinkstaub tritt wieder Rothfärbung ein (u. s. w.) (LIEBERMANN). — Man stellt Anthrachinonsulfonsäure dar und wandelt diese, durch Schmelzen mit Kali, in Alizarin um.

Konstitution des Anthrachinons. Im Anthrachinon befinden sich die CO-Gruppen in beiden Benzolresten (C_6H_4) in der o-Stellung. Aus gebromter Phtalsäure lässt sich, durch Behandeln mit Benzol und Chloraluminium, Brombenzoylbenzoësäure darstellen, und diese geht, durch Erhitzen mit Vitriolöl, in Bromanthrachinon über. $C_6H_3Br\Big\langle\begin{smallmatrix}CO_2H\\CO_2H\end{smallmatrix} + C_6H_6 = C_6H_3Br\Big\langle\begin{smallmatrix}CO_2H\\CO.C_6H_5\end{smallmatrix} + H_2O = C_6H_3Br\Big\langle\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\Big\rangle C_6H_4 + 2H_2O$. In diesem Bromanthrachinon befinden sich die CO-Gruppen zum Benzolrest C_6H_3Br in der o-Stellung, weil beide CO-Gruppen der ursprünglich angewandten Bromphtalsäure angehören. Unbekannt ist nur die Stellung der CO-Gruppen im Benzolrest C_6H_4. Durch Erhitzen mit Kali auf 160° geht das Bromanthrachinon in Oxyanthrachinon über, und dieses liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Phtalsäure. Es wird also bei dieser Oxydation der HO-haltige Benzolrest verbrannt und nicht der Rest C_6H_4, denn sonst müsste Oxyphtalsäure entstehen. $C_6H_3(OH)\Big\langle\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\Big\rangle C_6H_4 + O + H_2O = C_6H_3(OH) + \begin{smallmatrix}CO_2H\\CO_2H\end{smallmatrix}\Big\rangle C_6H_4 = C_6H_3(OH)\Big\langle\begin{smallmatrix}CO_2H\\CO_2H\end{smallmatrix} + C_6H_4$. Da nun in der Phtalsäure die CO-Gruppen benachbart liegen,

und diese Säure aus dem Reste $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\!\!>\!C_6H_4$ des Oxyanthrachinons entstanden ist, so müssen auch in dieser Hälfte des Anthrachinons die CO-Gruppen in der o-Stellung sich befinden (PECHMANN, *B.* 12, 2125).

Anthrachinonchlorid, Dichloranthron $C_{14}H_8Cl_2O = C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl_2}{CO}\!>\!C_6H_4$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, auf 100—120° erhitztes, o-Phenyltolylketon (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1479). $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3 + 6Cl = C_{14}H_8Cl_2O + 4HCl$. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Anthranol $C_{14}H_{20}O$ (s. Bd. II, S. 902) in $CHCl_3$ (GOLDMANN, *B.* 21, 1176). — Glänzende, monokline (FOCK, *B.* 21, 1177) Prismen. Schmelzp.: 132—133°. Ziemlich schwer löslich in Aether und Ligroïn, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, sehr leicht in HCl und Anthrachinon und ebenso beim Erhitzen mit Alkohol. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 150—160° entsteht ein sehr beständiger Körper ($C_{14}H_8Cl_4$?), der bei 203—204° schmilzt, und dessen Lösung in Ligroïn blau fluorescirt.

3-Chloranthrachinon $C_{14}H_7ClO_2 = C_6H_3Cl(CO)_2.C_6H_4$. *B.* Bei 10 Minuten langem Erhitzen von 1 Thl. Chlor-o-Benzoylbenzoësäure mit 20 Thln. Vitriolöl auf 160—170° (RÉE, *A.* 233, 240). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 204°. Schwer löslich in kaltem Benzol.

Dichloranthrachinon $C_{14}H_6Cl_2O_2$. a. 1,2-(α-) Dichloranthrachinon $C_6H_2Cl_2\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\!>\!C_6H_4$. *B.* Bei der Oxydation von 1,2-Dichloranthracen $C_6H_2Cl_2.C_2H_2.C_6H_4$ durch CrO_3 und Eisessig (KIRCHER, *A.* 238, 348). — Nädelchen. Schmelzp.: 161°. Wird, aus der Lösung in $CHCl_3$, durch Alkohol gefällt. Liefert, beim Schmelzen mit NaOH, Alizarin.

b. β-Dichloranthrachinon. *B.* Durch Behandeln von α-Tetrachloranthracen mit CrO_3 und Essigsäure (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 290). Durch Erhitzen von Anthrachinon mit $SbCl_5$ auf 100° (DIEHL, *B.* 11, 179). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 205° (HAMMERSCHLAG, *B.* 19, 1109). Ziemlich schwer löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin.

Trichloranthrachinon $C_{14}H_5Cl_3O_2$. *D.* Durch Erhitzen von Anthrachinon mit $SbCl_5$ auf 180° (DIEHL, *B.* 11, 180). — Krystalle. Schmelzp.: 284—290°. Sublimirt, unter starker Verkohlung, in gelben Nadeln. Löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und Toluol, schwer in siedendem Benzol. Giebt, beim Erhitzen mit Natron auf 209°, Purpurin (?).

Tetrachloranthrachinon $C_{14}H_4Cl_4O_2$. a. α-Tetrachloranthrachinon $C_6Cl_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}\!>\!C_6H_4$. *B.* Bei 5 Minuten langem Erhitzen von o-Benzoyltetrachlorbenzoësäure mit 20 Thln. Vitriolöl auf 200° (KIRCHER, *A.* 238, 344). $C_6H_5.CO.C_6Cl_4.CO_2H = C_{14}H_4Cl_4O_2 + H_2O$. Man lässt die Masse an der Luft zerfliefsen und wäscht sie dann mit Wasser, löst in $CHCl_3$ oder Benzol und fällt mit Alkohol. — Goldgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 191°. Nicht sublimirbar. Kaum löslich in Alkohol und Aether, schwer in Eisessig, sehr leicht in Benzol und $CHCl_3$. Liefert, beim Erhitzen mit festem Aetznatron, Phtalsäure und, mit rauchender Salpetersäure bei 140°, Tetrachlorphtalsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht leicht Anthracen. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak wird Dichloranthracen gebildet.

b. Tetrachloranthrachinon. *B.* Beim Erhitzen von β-Dichloranthrachinon mit (6 Thln.) $SbCl_5$ auf 200—220°; beim Kochen von Hexachloranthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL). — Sublimirt, unter starker Verkohlung, in gelben Nadeln. Schmelzp.: 320—330°. Leicht löslich in Toluol, CS_2, $CHCl_3$ und in siedendem Eisessig. Wird von heifsem alkoholischen Kali nicht angegriffen.

Pentachloranthrachinon $C_{14}H_3Cl_5O_2$. *D.* Durch Erhitzen von β-Dichloranthrachinon mit (7—8 Thln.) $SbCl_5$ auf 250°; durch Behandeln von Heptachloranthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL). — Sublimirt, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; etwas löslich in CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn und Nitrobenzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit $SbCl_5$ auf 260—270°, in CO_2, CCl_4 und Perchlorbenzol C_6Cl_6.

Perchloranthrachinon $C_{14}Cl_8O_2$. *B.* Beim Glühen von tetrachlorphtalsaurem Calcium (KIRCHER, *B.* 17, 1170). — Wird aus der Lösung in $CHCl_3$, CS_2 oder Benzol, durch Alkohol, in haarfeinen Nädelchen gefällt. Erweicht bei 210° und ist bei 235° ganz flüssig.

Anthrachinonbromid $C_{14}H_8Br_2O = C_6H_4\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CBr_2}\!>\!C_6H_4$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Anthranol $C_{14}H_{10}O$ in CS_2 mit (2 Mol.) Brom (GOLDMANN, *B.* 20, 2436). —

Grofse, monokline (FOCK, *B.* 21, 1177) Krystalle. Schmelzp.: 157°. Unlöslich in Alkalien. Geht, durch Kochen mit Eisessig, glatt in Anthrachinon über.

Bromanthrachinon $C_{14}H_7BrO_2 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_3Br$. a. 1-Bromanthrachinon. *B.* Beim Erhitzen von Brom-o-Benzoylbenzoësäure mit (36 Thln.) Vitriolöl auf 180° (PECHMANN, *B.* 12, 2127). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 188°. Sublimirt leicht. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, 1-Oxyanthrachinon.

b. 2-Bromanthrachinon. *B.* Beim Behandeln von Tribromanthracen mit CrO_3 und Essigsäure (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 290). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 187°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in Alkohol, ziemlich reichlich in heifsem Benzol, kaum in kaltem. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin.

Dibromanthrachinon $C_{14}H_6Br_2O_2$. a. α-Dibromanthrachinon. *B.* Beim Erhitzen von Anthrachinon mit Brom (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 289). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Anthrachinon mit $1^1/_2$—2 Thln. Brom und etwas Jod, im Rohr, auf 160°. Das mit Natron gewaschene Produkt wird aus Eisessig umkrystallisirt (DIEHL, *B.* 11, 181). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 236,5° (DIEHL); 145° (PERKIN, *Soc.* 37, 555). Destillirt fast unzersetzt. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Chloroform. Kali wirkt erst bei 200° ein und erzeugt dann Alizarin, neben Anthrapurpurin und etwas Flavopurpurin.

b. 1,2(?)-β-Dibromanthrachinon $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2Br_2$. *B.* Bei der Oxydation von Tetrabromanthracen mit $K_2Cr_2O_7$ und Salpetersäure (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 289) oder besser mit CrO_3 und viel Essigsäure (PERKIN, *Soc.* 37, 555). Bei der Oxydation von Dichlordibromanthracen (HAMMERSCHLAG, *B.* 19, 1107). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). Schmelzp: 174—175° (P.); 265° (HAMMERSCHLAG). Destillirt unter geringer Zersetzung. Etwas schwerer löslich als α-Dibromanthrachinon. Giebt, beim Erhitzen mit Kali auf 250°, nur Alizarin.

Tribromanthrachinon $C_{14}H_5Br_3O_2$. a. Aus (α-)Dibromanthrachinon. *D.* Durch Erhitzen von Dibromanthrachinon mit Brom und etwas Jod auf 250° oder durch Erhitzen von Anthrachinon mit Bromjod auf 275° (DIEHL). — Kleine, schuppige Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und in heifsem Benzol, wenig in Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit Kali auf 140°, Dibromoxyanthrachinon, bei 180° Bromalizarin und bei 200° Purpurin (DIEHL, *B.* 11, 183, 190).

b. Aus (β-)Pentabromanthracen. *D.* Durch Behandeln von Pentabromanthracen mit CrO_3 und Essigsäure (HAMMERSCHLAG, *B.* 10, 1213). — Sublimirt in breiten Nadeln. Schmelzp.: 365°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol, ziemlich leicht in Xylol.

Tetrabromanthrachinon $C_{14}H_4Br_4O_2$. a. Aus Anthrachinon. *B.* Durch Erhitzen von α-Tribromanthrachinon (Schmelzp.: 186°) mit Brom auf 320° oder durch Behandeln von Hexabromanthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL, *B.* 11, 182). — Gelbe Schuppen (aus Toluol). Schmelzp.: 295—300°. Leicht löslich in Toluol, $CHCl_3$, CS_2 und Nitrobenzol. Liefert, beim Erhitzen mit Natron auf 210°, ein Trioxyanthrachinon.

b. Aus Dichlortetrabromanthracen und Hexabromanthracen. Nach HAMMERSCHLAG (*B.* 10, 1213), soll bei der Oxydation von Hexabromanthracen oder Dichlortetrabromanthracen (*B.* 19, 1107) mit CrO_3 und Essigsäure ein Tetrabromanthrachinon entstehen, das bei 370° noch nicht schmilzt, in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist und aus CS_2 in kleinen, gelben Nadeln krystallisirt. Beim Schmelzen mit Natron soll es Alizarin liefern.

Pentabromanthrachinon $C_{14}H_3Br_5O_2$. *D.* Beim Erhitzen von Anthrachinon mit Bromjod auf 350° oder besser durch Behandeln von Heptabromanthracen mit Chromsäuregemisch (DIEHL). — Sublimirt, ohne zu schmelzen, in gelben Nadeln. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn, sehr wenig in siedendem Toluol. Liefert, beim Erhitzen mit Aetzkali auf 200°, Tetrabromoxy- und Tribromdioxyanthrachinon, bei 240—250° Tribromdioxy- und Dibromtrioxyanthrachinon (DIEHL, *B.* 11, 187).

Isonitrosoanthrachinon, Anthrachinonoxim $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(N.OH)\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von Anthrachinon mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 180° (GOLDSCHMIDT, *B.* 16, 2179). Man verdunstet die filtrirte Lösung etwas, wobei Anthrachinon auskrystallisirt, dampft dann weiter ein und krystallisirt das Ausgeschiedene wiederholt aus Weingeist um. — Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 224° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 27, 2125). Beginnt über 200° zu sublimiren. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Methyläther $C_{15}H_{11}NO_2 = C_{14}H_8O.N.OCH_3$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von Anthrachinonoxim mit Natronlauge und CH_3J (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* 69, 73). —

Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Aether. Beim Erhitzen mit HJ entsteht CH_3J.

Aethyläther $C_{16}H_{13}NO_2 = C_{14}H_8O.N.OC_2H_5$. Schmelzp.: 97° (SCH., M.).

Benzyläther $C_{21}H_{15}NO_2 = C_{14}H_8O.N.O.CH_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 82° (SCH., M.).

Nitroanthrachinon $C_{14}H_7NO_4 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_3(NO_2)$. a. 1-(o-)Nitroanthrachinon. *B.* Beim Behandeln von Anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure (RÖMER, *B.* 15, 1787) — *D.* Man versetzt die Lösung von 10 g Anthrachinon in Vitriolöl mit 4,5 g HNO_3 (spec. Gew. = 1,48), lässt 1—2 Tage stehen und fällt dann mit Wasser. Den Niederschlag schüttelt man wiederholt mit Aether, wobei Dinitroanthrachinon ungelöst bleibt. Die ätherische Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation abdestillirt, wobei o-Nitroanthrachinon auskrystallisirt, während ein anderer Körper gelöst bleibt (R.). Das Nitroanthrachinon wird aus Alkohol umkrystallisirt. LIEBERMANN (*B.* 16, 54) erwärmt 1 Thl. Anthrachinon mit 6 Thln. Vitriolöl und 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,22) 1 Stunde lang auf 100°. — Glänzende, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 220°. Sublimirt in gelben, sägeförmigen Blättchen. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, leichter in $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erhitzen rothgelb und lässt, auf Zusatz von Wasser, einen rothvioletten, in Alkohol mit Purpurfarbe löslichen Niederschlag fallen. Liefert, bei der Reduktion mit Schwefelammonium oder mit Zinnoxydulalkali, o-Aminoanthrachinon.

b. α-Nitroanthrachinon. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Anthrachinon mit 10 bis 12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48—1,50) (PETERSEN, BOETTGER, *A.* 166, 147). Durch Auflösen von Dibromanthracen in kaltgehaltener Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 978). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 230°. Sublimirt leicht. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, $CHCl_3$, Eisessig. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehen Anthrachinon und Anthracen. Wird von Natriumamalgam oder KHS zu Aminoanthrachinon reducirt. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 200° entsteht eine Verbindung $C_{28}H_{16}N_2O_6$ (s. u.).

Iminohydroxylanthrachinon (?) $C_{28}H_{16}N_2O_6 = C_{14}H_6(OH)O_2.NH.NH.C_{14}H_6(OH)O_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Nitroanthrachinon mit (12—16 Thln.) Vitriolöl auf 200° (PETERSEN, BOETTGER). — Pfirsichblüthrothes Pulver; sublimirt in rosarothen, feinen Nadeln, die bei 240° schmelzen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Löst sich in Kali mit rothvioletter Farbe; beim Erwärmen der Lösung entweicht NH_3.

Dinitroanthrachinon $C_{14}H_6N_2O_6 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. a. α-Dinitroanthrachinon. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Anthrachinon mit 16 Thln. eines Gemisches aus gleichen Raumtheilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) und Vitriolöl (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 147); bei längerem Kochen von Anthrachinon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 154). — Blassgelbe, mikroskopische, monokline Krystalle (aus $CHCl_3$). Backt bei 252° zusammen; Schmelzp.: 256—260° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 263). Sublimirt, in höherer Temperatur, unter starker Verkohlung. Fast unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas mehr in $CHCl_3$. Wird von konc. Kalilauge nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit (10 Thln.) wässerigem Ammoniak (auf 195°) entsteht wesentlich α-Diaminoanthrachinon und daneben ein nur in Vitriolöl löslicher und (in kleiner Menge) ein in Baryt löslicher Körper. Zinkstaub wirkt, in Gegenwart von NH_3, heftig ein und bildet erst Diaminoanthrachinon und dann Diaminohydroanthrachinon (?) (PERGER, *J. pr.* [2] 19, 211). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Diiminodioxyanthrachinon (BOETTGER, PETERSEN). Nach LIEBERMANN und HAGEN (*B.* 15, 1801) erhält man, bei raschem Erhitzen von Dinitroanthrachinon mit (15 Thln.) Vitriolöl auf 200°, bis eine lebhafte Reaktion eintritt, ein Gemenge von Aminoerythrooxyanthrachinon und Aminopurpuroxanthin (vgl. LIEBERMANN, *B.* 16, 55).

Diiminodioxyanthrachinon $C_{14}H_8N_2O_4$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. α-Dinitroanthrachinon mit 16—18 Thln. Vitriolöl auf 200° (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 155). — Dunkelviolette, körnige Aggregate (aus Alkohol). Lässt sich durch Erhitzen mit Wasser auf 200° in Nadeln erhalten (LIEBERMANN, *B.* 4, 231). Verkohlt beim Erhitzen zum gröfsten Theile und liefert wenig eines violetten Sublimates. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, $CHCl_3$, schwerer in Benzol mit pfirsichblüthrother Farbe. Löslich in Alkalien.

b. β-Dinitroanthrachinon (FRITZSCHE's Reagenz). *B.* Beim Behandeln von Anthracen mit verd. Salpetersäure (FRITZSCHE, *Z.* 1869, 114; vgl. ANDERSON, *A.* 122, 302). — *D.* In ein auf 90° erwärmtes Gemisch von 500 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38 bis 1,40) und 250 ccm Wasser trägt man 15 g Anthracen ein, schüttelt, bis alles Anthracen

in eine flockige Masse verwandelt ist, und kocht dann, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Man filtrirt siedend heifs und löst je 1 g des Niederschlages in 1 l kochenden Alkohols (von 95 %). Aus der noch warmen Lösung scheidet sich Dinitroanthrachinon ab (FRITZSCHE). — Zur Reindarstellung eignet sich die Verbindung von Chrysen mit Dinitroanthrachinon. Man kocht dieselbe mit Eisessig und CrO_3, wobei das Chrysen zu Phtalsäure oxydirt wird, das Dinitroanthrachinon aber unangegriffen bleibt (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 263). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Eisessig). Schmelzp.: 280°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, fast unzersetzt in nahezu farblosen Blättchen. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl, einen Körper $C_{14}H_8N_2O_4$. Zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Verbindungen einzugehen, welche durch Farbe und Krystallform so charakterisirt sind, dass durch die Bildung dieser Verbindungen viele Kohlenwasserstoffe mit Leichtigkeit erkannt werden können (FRITZSCHE). Wird von $SnCl_2$ und Kalilauge in indifferentes Diaminoanthrachinon übergeführt, mit Sn und HCl entsteht aber ein anderer, basischer Körper (SCHMIDT).

Dinitroanthrachinonstilben $C_{14}H_{12}.C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. Orangerothe Blättchen (FRITZSCHE).

Dinitroanthrachinonanthracen $C_{14}H_{10}.C_{14}H_6(N_2O_2)_2O_2$. *D.* Durch Auflösen von 9 Thln. Anthracen und 10 Thln. Dinitroanthrachinon in 100 Thln. kochendem Toluol (FRITZSCHE). — Violette, rhombische Blättchen.

Dinitroanthrachinonchrysen $C_{18}H_{12}.C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. *D.* Man setzt zur filtrirten Lösung von 40—50 g rohem (chrysenhaltigem) Anthracen in 5 l Alkohol (von 95 %) 30 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und erhitzt im Wasserbade. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol ausgekocht (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 250; vgl. BOLLEY, TUCHSCHMIDT, *B.* 3, 811). — Sehr feine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 294°. Löst sich, sogar bei Siedehitze, äufserst wenig in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, etwas leichter in siedendem Eisessig. Löst sich in Vitriolöl beim Erwärmen; durch Wasser wird, aus der Lösung, nur Dinitroanthrachinon gefällt, weil das Chrysen, als Sulfonsäure, in Lösung bleibt. Aus der Lösung in rauchender Salpetersäure scheidet sich Dinitroanthrachinon aus. Hinterlässt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, Chrysen, indem Diaminoanthrachinon in Lösung geht.

Verbindung $C_{14}H_8N_2O_4$. *B.* Beim Erhitzen von β-Dinitroanthrachinon mit Vitriolöl auf 200° (SCHMIDT). — Schwarzes, glänzendes Pulver. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure mit carmoisinrother Farbe; leicht löslich in Alkalien mit violetter Farbe.

c. **1,5-Dinitroanthrachinon.** *B.* Beim Behandeln von Anthrachinon oder 1-Nitroanthrachinon mit Salpeterschwefelsäure (RÖMER, *B.* 16, 363). — *D.* Man versetzt die Lösung von 10 g Anthrachinon in Vitriolöl mit 10 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48), lässt einige Tage stehen, fällt dann mit Wasser und kocht den Niederschlag 5—6 mal mit viel Alkohol aus, um Beimengungen zu entfernen. Das Auskochen ist so oft zu wiederholen, bis eine Probe des Rückstandes sich in Zinnoxydulkali mit rein blauer Farbe löst (RÖMER, *B.* 16, 366). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sehr schwer löslich in Eisessig und Vitriolöl, schwer in Xylol, leicht in kochendem Benzol. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Wird von Zinnoxydulkali zu 1,5-Diaminoanthrachinon reducirt. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl, vier Farbstoffe (s. u.).

Oxim $C_{14}H_7N_3O_6 = NO_2.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO\\C(:N.OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.NO_2$. Lange, rosafarbene Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 253° (LIST, *B.* 26, 2457).

Farbstoffe aus 1,5-Dinitroanthrachinon. Beim Erhitzen von 1 Thl. 1,5-Dinitroanthrachinon mit 15 Thln. Vitriolöl auf 200°, bis eine lebhafte Reaktion erfolgt, entstehen vier Farbstoffe (LIFSCHITZ, *B.* 17, 893). Dieselben lösen sich alle unzersetzt in Vitriolöl und in Alkalien. Sie sublimiren, unter theilweiser Zersetzung, in rothen bis blauvioletten Krystallen und geben, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Versetzt man eine Lösung der Farbstoffe in möglichst wenig Vitriolöl, unter gelindem Erwärmen, mit festem Kaliumnitrit, bis die Lösung braunroth geworden ist, trägt dann die erkaltete Masse vorsichtig in viel absoluten Alkohol ein und kocht, so gehen alle Farbstoffe quantitativ in Dioxyanthrachinon über. Zur Trennung der Farbstoffe fällt man die Lösung des Rohproduktes in Vitriolöl mit Wasser und kocht den feuchten Niederschlag 2—3 mal mit 2procentiger Kalilauge aus. Hierbei bleibt der Farbstoff 2a ungelöst. Aus der filtrirten Lösung krystallisiren, beim Erkalten, die Kalisalze der Farbstoffe 2a und 2b. Die Mutterlauge von diesen Salzen fällt man mit HCl und kocht den Niederschlag wiederholt mit kleinen

Mengen Alkohol aus, filtrirt aber die alkoholische Lösung erst nach dem Erkalten. Dann befindet sich der Farbstoff 1 b auf dem Filter, und der Farbstoff 1 a in Lösung.

a. **Farbstoff** 1 a $C_{28}H_{17}N_3O_9 = C_{14}H_4O_2(OH)_2(NH_2).O.C_{14}H_3O_2(OH)_2(NH_2)_2$ (?) (L., *B.* 17, 894). Kleine, dunkelbraune Nadeln mit metallgrünem Glanze (aus verdünntem Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem mit fuchsinrother Farbe. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol. Leicht löslich in Alkalien mit tiefblauvioletter Farbe. Liefert, mit salpetriger Säure, m-Benzdioxyanthrachinon und Isochrysazin $C_{14}H_8O_4$.

b. **Farbstoff** 1 b $C_{28}H_{17}N_3O_{13} = C_{14}H_2O_2(OH)_4(NH_2)_2.O.C_{14}H_2O_3(OH)_3.NH_2$ (?) (L., *B.* 17, 894). Dunkelbraunes Pulver, das beim Reiben Metallglanz annimmt. Bildet rothviolette Dämpfe, die sich zu kleinen, braunen Nadeln kondensiren. Schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Aether und Benzol mit rothvioletter Farbe und gelber Fluorescenz. Die Lösung in Vitriolöl ist tiefblauviolett, fluorescirt bräunlichroth und zeigt ein Absorptionsspektrum, das aus zwei tiefdunklen, breiten Bändern in Gelb und Grün und einer feinen Linie im Roth besteht (charakteristischer Unterschied vom Farbstoff 1 a). Löslich in Alkalien mit tiefblauer Farbe. Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol, Isochrysazin.

c. **Farbstoff** 2 a $C_{28}H_{18}N_4O_7 = O[C_{14}H_4O_2(OH).(NH_2)_2]_2$ (O : NH_2 : NH_2 : OH = 1 : 4 : 8 : 5). *D.* Siehe oben. Das trockene Gemenge der Kaliumsalze wird bei 100° in Vitriolöl gelöst, die Lösung mit Wasser gefällt, aufgekocht und nach dem Erkalten filtrirt. Den mit Wasser gewaschenen, noch feuchten Niederschlag behandelt man mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Benzol und Alkohol. Die Lösung wird verdunstet und aus dem Rückstande, durch nicht zu viel Alkohol, der Farbstoff 2 b ausgezogen. Der ungelöst bleibende Farbstoff 2 a wird so lange mit Aetheralkohol gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr das Absorptionsspektrum von 2 b zeigt (L., *B.* 17, 895). — Kupferglänzende, braune Nädelchen (aus Benzol + Alkohol). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Benzol mit tiefblauer Farbe. Die Lösung zeigt zwei Absorptionsbänder bei d und D, die in stärkerer Verdünnung von je einer feinen Nebenlinie begleitet sind. Löst sich schwer in siedenden, verdünnten Alkalien und fällt beim Erkalten wieder aus. Bildet blaue Dämpfe, die sich zu feinen, kupferglänzenden Nadeln kondensiren. Liefert, mit salpetriger Säure und Alkohol, Anthrarufin.

d. **Farbstoff** 2 b $C_{28}H_{17}N_3O_9$. Braunrothes Krystallpulver (aus Alkohol). Die rothen, fluorescirenden Lösungen in Alkohol, Aether und Benzol zeigen zwei Absorptionsstreifen auf D_1 und zwischen D und E. Löst sich schwer in heifsen, verdünnten Alkalien und fällt beim Erkalten wieder aus. Liefert mit salpetriger Säure Chrysazin (?).

Bromnitroanthrachinon $C_{14}H_6BrNO_4 = C_{14}H_6Br(NO_2)O_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 1 Thl. Tetrabromanthracen mit 12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) (Claus, Hertel, *B.* 14, 980). — Feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 261°. Sublimirbar. Wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von Natriumamalgam (in alkoholischer Lösung) zu α-Aminoanthrachinon reducirt.

Bromdinitroanthrachinon $C_{14}H_5BrN_2O_6 = C_{14}H_5Br(NO_2)_2O_2$. *B.* Beim Eintragen von Tribromanthracen in ein Gemisch von 2 Thln. rauchender Schwefelsäure und 3 Thln. rauchender Salpetersäure (Claus, Diernfellner, *B.* 14, 1333). Lie Lösung wird längere Zeit gekocht, dann in Wasser gegossen und der Niederschlag wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 213°. Nicht sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, C_6H_6 und Eisessig, weniger in Aether und Alkohol.

Dibromnitroanthrachinon $C_{14}H_5Br_2NO_4 = C_{14}H_5Br_2(NO_2)O_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von Tetrabromanthracen mit koncentrirter Salpetersäure, ehe noch Alles gelöst ist (Claus, Diernfellner, *B.* 14, 1334; vgl. *B.* 14, 980). — Sublimirt in feinen, gelben Nadeln. Schmelzp.: 245°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leicht in heifsem Eisessig. Wird von Natriumamalgam quantitativ in α-Aminoanthrachinon übergeführt, mit $SnCl_2$ entsteht aber Dibromaminoanthrachinon. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt Brom aus, und es entsteht ein phenolartiger Körper. Mit alkoholischem Ammoniak wird Tetrabromtetraiminoazoanthracen gebildet.

Tetrabromtetraiminoazoanthracen $C_{28}H_{14}Br_4N_6 = C_6H_4(C.NH)_2.C_6HBr_2.N:N.C_6HBr_2(C.NH)_2.C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von Dibromnitroanthrachinon mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (Claus, Diernfellner, *B.* 14, 1335). — Sublimirt in hellrothen Nadeln. Schmelzp.: 233°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

Dibromdinitroanthrachinon $C_{14}H_4Br_2N_2O_6 = C_{14}H_4Br_2(NO_2)_2O_2$. *B.* Bei längerem Kochen von (1 Thl.) Tetrabromanthracen mit (10 Thln.) Salpeterschwefelsäure (2 Thle. rauchende Schwefelsäure, 3 Thle. rauchende Salpetersäure) (Claus, Diernfellner). —

Kleine gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 239°. Nicht sublimirbar. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether etwas leichter in $CHCl_3$ und C_6H_6. Wird von Natriumamalgam schliefslich in α-Diaminoanthrachinon übergeführt. Mit $SnCl_2$ entsteht ein (aus Eisessig) in rothen Nadeln krystallisirender Körper (Dibromnitroaminoanthrachinon?), der von Natriumamalgam in α-Diaminoanthrachinon umgewandelt wird. Dibromdinitroanthrachinon giebt an Alkalien leicht Brom ab.

Tetrabromdinitroanthrachinon $C_{14}H_2Br_4N_2O_6 = C_{14}H_2Br_4(NO_2)_2O_2$. *B.* Bei längerem Kochen von Tetrabromanthracenbromid mit 15—20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 981). Daneben entsteht eine geringe Menge eines in Alkohol schwer löslichen Körpers. — Rothbraune Krystalle. Schmelzp.: 105°. Löslich in Aether, Benzol, Eisessig und leicht in Alkohol. Nicht sublimirbar. Wird von Natriumamalgam und Alkohol zu α-Diaminoanthrachinon reducirt.

Aminoanthrachinon $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_3.NH_2$. a. 1-(o-)Aminoanthrachinon. *B.* Beim Erwärmen von 1-Nitroanthrachinon mit einer Lösung von $SnCl_2$ in Natron (RÖMER, *B.* 15, 1790). — Glänzende, rubinrothe, irisirende Nadeln (aus verdünnter Salzsäure oder wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 241°. Sublimirt unzersetzt in tiefrothen Nadeln. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig. Ziemlich leicht löslich in koncentrirter HCl; aus der heifs gesättigten Lösung scheidet sich, beim Erkalten, das salzsaure Salz in fast weifsen Nadeln ab. Durch Wasser wird aus der Lösung das freie Aminoanthrachinon gefällt. Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure, Erythrooxyanthrachinon.

Acetylderivat $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{14}H_7O_2.NH(C_2H_3O)$. *D.* Aus Aminoanthrachinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (RÖMER). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kalter Salzsäure, löslich in Aether.

b. α-Aminoanthrachinon. *D.* Durch Erwärmen von α-Nitroanthrachinon mit einer wässerigen Lösung von KHS (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 149); aus α-Nitroanthrachinon und Natriumamalgam (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 979). — Ziegelrothes Pulver. Schmelzp.: 256°. Sublimirt in rothen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Nur spurenweise löslich in kochender, rauchender Salzsäure.

α-**Diazoanthrachinonnitrat** $C_{14}H_7N_3O_5 = C_{14}H_7N_2O_2.NO_3$. *B.* Beim Durchleiten von salpetriger Säure durch eine Lösung von α-Aminoanthrachinon in absolutem Aether (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 150). — Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Essigäther, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in 2-Oxyanthrachinon, Stickstoff und Salpetersäure.

c. 2-(m-)Aminoanthrachinon. *B.* Beim Erhitzen von je 2 g anthrachinon-2-sulfonsaurem Ammoniak mit 25 ccm Ammoniak (von 25°/₀) auf 190° (PERGER, *B.* 12, 1567; vgl. BOURCART, *B.* 12, 1418; *Bl.* 33, 264). Das Acetylderivat entsteht beim Kochen von Acetylanthramin $C_{14}H_9.NH(C_2H_3O)$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, *A.* 212, 61). — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 302°. Sublimirt in kleinen, rothen Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Aether, ziemlich löslich in Alkohol und Benzol. Die Lösungen fluoresciren nicht. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von 2-Aminoanthrachinon scheiden sich braungelbe Flocken aus, die beim Erwärmen mit Alkohol gelb werden, bei 238—240° schmelzen und, beim Kochen mit Aethylnitrit, Anthrachinon liefern. Von kochendem Wasser wird der gelbe Körper in 2-Oxyanthrachinon übergeführt. Beim Behandeln von Aminoanthrachinon mit HJ (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor entsteht Anthramin $C_{14}H_9.NH_2$ und eine andere Base, die sich leicht und ohne Fluorescenz in Alkohol löst und auch in Kalilauge löslich ist (Unterschied von Anthramin). Diese Base geht, bei weiterem Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in Anthramin über (H. RÖMER, *B.* 15, 224). Auch beim Glühen von 2-Aminoanthrachinon mit Zinkstaub entsteht Anthramin (?) (BOURCART). Liefert mit HCl und H_2SO_4 krystallisirte Salze, die aber durch Wasser völlig zerlegt werden. — $C_{14}H_9NO_2.HCl$. Fast weifse, kleine Nadeln (RÖMER, *B.* 15, 1792).

Acetylderivat $C_{16}H_{11}NO_3 = C_{14}H_7O_2.NH(C_2H_3O)$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 257° (PERGER). Scheidet sich aus essigsaurer Lösung, wahrscheinlich als Essigsäureverbindung, in farblosen Nadeln ab, die bei 120° gelb werden und dann bei 263° schmelzen (LIEBERMANN). Nicht sublimirbar. Löslich in Alkohol und Aether.

Diaminoanthrachinon $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_{14}H_6(NH_2)_2O_2$. a. α-Diaminoanthrachinon, Anthraceenorange. *B.* Beim Erhitzen von α-Dinitroanthrachinon mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 195° (J. FISCHER, *J. pr.* [2] 19, 211). — *D.* Durch Behandeln von α-Dinitroanthrachinon mit NaHS, Sn und HCl, oder mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 148). — Kleine, rothe Krystalle (aus Aether).

Sublimirt in feinen, granatähnlichen Nadeln mit grünem Flächenschein. Schmelzp.: 236°. Sehr wenig löslich in Wasser, mäfsig löslich in Alkohol, Aether und Aceton, etwas mehr in Essigäther, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in CS_2. Liefert, beim Behandeln mit Alkohol und salpetriger Säure, Anthrachinon, und, beim Behandeln mit Aether und salpetriger Säure, eine Azoverbindung $C_{14}H_8N_4O_4$. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarin (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 150); nach LIEBERMANN (*B.* 4, 231 u. 779) entsteht, in der Kalischmelze, ein vom Alizarin verschiedener Körper. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Verbindung $C_{14}H_8N_4O_4$. **Dinitrosoaminoanthrachinon** oder **Dioximinoanthrachinon**?. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von α-Diaminoanthrachinon in Aether (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 160, 151). — Bräunlichviolettes Pulver. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und in Weingeist.

Verbindung $C_{14}H_6N_6O_6$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von α-Diaminoanthrachinon in Chloroform (BOETTGER, PETERSEN). — Brauner Niederschlag; fast unlöslich in Wasser, in Weingeist zum Theil löslich. Leicht veränderlich; entwickelt, beim Stehen, salpetrige Dämpfe.

b. β-Diaminoanthrachinon. *D.* Durch Kochen von β-Dinitroanthrachinon mit einer alkalischen Lösung von Zinnchlorür (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 266). — Rothbraunes Pulver; sublimirt in langen, dunkelrothen Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Wenig löslich in Wasser, löst sich reichlich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol mit rother Farbe. Löst sich in koncentrirten Säuren und wird, aus diesen Lösungen, durch Wasser unverändert gefällt.

c. 1, 2-Diaminoanthrachinon $C_6H_4.(CO)_2.C_6H_2(NH_2)_2$. *B.* Bei 7stündigem Erhitzen von 20 g Alizarin mit 160 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,915) auf 170° (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 133). $C_{14}H_6(OH)_2O_2 + 2NH_3 = C_{14}H_6(NH_2)_2O_2 + 2H_2O$. — Blaue, dem Indigo ähnliche, kupferglänzende Masse. Fängt bei 130° an sich zu zersetzen; verkohlt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu sublimiren. Unlöslich in Ammoniak, löslich in Alkohol mit blauer Farbe. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Kali, in NH_3 und Aminooxyanthrachinon. Liefert, mit salpetriger Säure, 1-Oxyanthrachinon. Bildet mit Salzsäure eine in braunrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die, schon durch Wasser, in ihre Komponenten zerlegt wird.

d. 1, 5-Diaminoanthrachinon. *B.* Beim Erwärmen von 1,5-Dinitroanthrachinon mit Zinnoxydulkalilösung (RÖMER, *B.* 16, 366). — Glänzende, tiefrothe Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt in metallglänzenden, tiefrothen Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in Vitriolöl und koncentrirter Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar. Geht, durch Behandeln mit salpetriger Säure, in Anthrarufin über.

Diacetylderivat $C_{18}H_{14}N_2O_4 = C_{14}H_6O_2(NH.C_2H_3O)_2$. *D.* Durch Kochen von Diaminoanthrachinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (RÖMER). — Rothgelbe Nadeln (aus Eisessig). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, unlöslich in kalter Salzsäure. Wird durch Kochen mit Salzsäure leicht verseift, sehr schwer durch Kalilauge.

Dibromaminoanthrachinon $C_{14}H_7Br_2NO_2 = C_{14}H_5Br_2(NH_2)O_2$. *B.* Beim Zusammenreiben von Dibromnitroanthrachinon mit koncentrirter Zinchlorürlösung (CLAUS, DIERNFELLNER, *B.* 14, 1334). — Sublimirt in rothen, feinen Nadeln. Schmelzp.: 169—170°. Sehr wenig löslich in $CHCl_3$, C_6H_6, Eisessig u. s. w., am besten noch in Aetheralkohol; unlöslich in verdünnten Säuren. Wird von Natriumamalgam glatt zu α-Aminoanthrachinon reducirt.

Anthrachinon-2-Sulfonsäure $C_{14}H_8SO_5 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3.SO_3H$. *B.* Entsteht, neben der Disulfonsäure, beim Erhitzen von 1 Thl. Anthrachinon mit 2—3 Thln. Vitriolöl auf 250—260° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 131). Beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit rauchender Schwefelsäure (LIEBERMANN, *B.* 7, 805). Beim Behandeln von Diaminoanthrachinonsulfonsäure mit Aethylnitrit (PERGER, *J. pr.* [2] 19, 218). — Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Bei der trockenen Destillation des Natriumsalzes entstehen Anthrachinon, 2-Oxyanthrachinon und ein Körper $C_{28}H_{14}O_6$ (S. 415) (A. und W. PERKIN, *B.* 18, 1723). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxyanthrachinon, dann Alizarin und daneben Benzoësäure, Protokatechusäure und p-Oxybenzoësäure (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1293, 1597). Geht, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in Anthracensulfonsäure, Anthracenhydrür und Anthracenhydrürsulfonsäure $C_{14}H_{11}.SO_3H$ über. Wird, bei längerem Kochen mit Wasser und Natriumamalgam, zu Anthracensulfonsäure reducirt. Diese Säure entsteht auch beim Er-

wärmen von Anthrachinonsulfonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak. Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 190°, Aminoanthrachinon.

Salze: GRAEBE, LIEBERMANN; LIEBERMANN, *A.* 212, 44. — $Na.C_{14}H_7SO_5 + H_2O$. Blättchen; in kaltem Wasser sehr wenig löslich (L.), unlöslich in Natronlauge und in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (L.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr kleine Blättchen. Löst sich sehr schwer in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 140°). Krystalle; schwer löslich in Wasser (PERGER). — $Pb(C_{14}H_7SO_5)_2 + 2C_{14}H_8SO_5$. Leicht löslich in heifsem Wasser (STRUMPER, *B.* 16, 907).

Methylester $C_{15}H_{10}SO_5 = C_{14}H_7SO_4.OCH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure und absol. Methylalkohol, in der Kälte (HEFFTER, *B.* 28, 2261). — Blättchen. Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, fast unlöslich in Ligroïn.

Aethylester $C_{16}H_{12}SO_5 = C_{14}H_7SO_4.OC_2H_5$. Schmelzp.: 125° (HEFFTER).

Chlorid $C_{14}H_7SO_4.Cl$. Gelbliche Blättchen (aus Toluol). Schmelzp.: 193° (HOUL, *B.* 13, 692). Fast unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in Toluol und Eisessig. Wird von kaltem Wasser nicht angegriffen. Liefert, beim Behandeln mit Natriumamalgam (und Wasser), anthracenhydrürsulfonsaures Salz, neben wenig anthracensulfonsaurem Salz und Anthrachinon. Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht fast nur Anthrachinon.

Amid $C_{14}H_9NSO_4 = C_{14}H_7SO_4.NH_2$. Lange, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 261° (HOUL). Fast unlöslich in Alkohol, Toluol, $CHCl_3$, CS_2.

Anilid $C_{20}H_{13}NSO_4 = C_{14}H_7SO_4.NH(C_6H_5)$. Lange, braune Prismen. Schmelzp.: 193° (HOUL). Löslich in Alkohol und Eisessig.

Dimethylanilid $C_{22}H_{17}NSO_4 = C_{14}H_7O_2.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *D.* Durch Erwärmen des Chlorids $C_{14}H_7SO_4.Cl$ mit Dimethylanilin (HOUL). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 171°.

Verbindung $C_{28}H_{14}O_6 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.C.CO.CH-O-C:CH.C.CO\\CO.\ddot{C}.CH:\dot{C}H\qquad \dot{C}H:CH.\ddot{C}.CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Bei der trockenen Destillation von anthrachinonsulfonsaurem Natrium (A. u. W. PERKIN, *B.* 18, 1724). Man behandelt das Destillat mit Barytwasser und zieht den erhaltenen Niederschlag wiederholt mit heifsem Eisessig aus. Entsteht, neben Alizarin, beim Schmelzen der Verbindung $C_{28}H_{14}O_7$ (s. u.) mit Kali (A. u. W. PERKIN, *Soc.* 53, 836). — Orangefarbene, mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, etwas löslicher in Eisessig, Toluol, Phenol und Anilin. Unlöslich in Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit intensiv karminrother Farbe. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarin. Löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung des Körpers $C_{28}H_{14}O_7$. Rauchende Jodwasserstoffsäure erzeugt, schon in derKälte, eine Verbindung $C_{28}H_{14}O_5$; beim Erhitzen mit HJ auf 160° entstehen Anthrachinon und Dihydroanthracen. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Liefert, mit CrO_3 und Essigsäure, den Körper $C_{14}H_6O_4$.

Verbindung $C_{28}H_{14}O_7 = \left[C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.C.CO.CH-\\CO.\ddot{C}.CH:\dot{C}H\end{matrix}\right.\right]_2 O$. *B.* Beim Auflösen der Verbindung $C_{28}H_{14}O_6$ in kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (A. u. W. PERKIN, *Soc.* 53, 834). Man fällt, nach kurzem Stehen, mit Wasser. — Mikroskopische Nadeln (aus Anilin + Alkohol). Sehr schwer löslich in heifsem Aceton, schwer in Benzol, leichter in Eisessig, leicht in heifsem Anilin oder Nitrobenzol. Beim Kochen mit einer koncentrirten Lösung von Kali in Holzgeist entsteht eine olivengrüne Lösung, die sich, bei längerem Kochen, dunkel und dann, auf Zusatz von Wasser, violett färbt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Alizarin und der Körper $C_{28}H_{14}O_6$. Bei der Oxydation durch CrO_3 (und Eisessig) entsteht der Körper $C_{14}H_6O_4$

Verbindung $C_{14}H_6O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.C.CO.CO\\CO.\ddot{C}.CH:\dot{C}H\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Eintragen von CrO_3 in eine heifse, eisessigsaure Lösung der Verbindung $C_{28}H_{14}O_6$ (A. u. W. PERKIN, *B.* 18, 1725). Ebenso aus der Verbindung $C_{28}H_{14}O_7$ mit CrO_3 und Eisessig (A. u. W. P., *Soc.* 53, 837). — Krystallpulver. Schmelzp.: 294—296°. Unlöslich in wässeriger Kalilauge; beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht eine violette Lösung. Beim Erhitzen mit konc. Kalilauge auf 180° entstehen Alizarin und Anthrachinon. Liefert mit $H_2S_2O_7$ eine Sulfonsäure.

Sulfonsäure $C_{14}H_6SO_7$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. $C_{14}H_6O_4$ mit 3—4 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 200° (A. u. W. PERKIN, *Soc.* 53, 841). Man fällt die Lösung durch das mehrfache Volumen Eisessig. — Krystalle. — $Na.C_{14}H_5SO_7$ (bei 100°). Krystalle. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Flavopurpurin.

Verbindung $C_{28}H_{14}O_5 = \left[C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.C.CH:C-\\CO.\dot{C}.CH:\dot{C}H\end{matrix}\right.\right]_2 O$. *B.* Beim Eintröpfeln von rauchender Jodwasserstoffsäure in ein Gemisch aus $C_{28}H_{14}O_7$ und Eisessig (A. u. W. PERKIN, *Soc.* 53, 838). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Gelbes Krystallpulver (aus Anilin + Alkohol). Unlöslich in wässeriger Kalilauge, löslich in einer heifsen, koncentrirten Lösung von Kali in Holzgeist.

Anthrachinondisulfonsäuren $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$. a. 1,5-(ϱ-)Anthrachinondisulfonsäure. *D.* Durch Oxydation von β-Anthracendisulfonsäure (LIEBERMANN, DEHNST). — Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Anthrarufin, dann Oxychrysazin und daneben m- und o-Oxybenzoësäure. — $Na_2.C_{14}H_6S_2O_8 + 5H_2O$. Ledergelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

b. μ-Säure. Ist 1,6-Säure (*A.* 280, 35).

c. (α-)2,6-Anthrachinondisulfonsäure. Geht, beim Schmelzen mit Kali, erst in Anthraflavinsäure und dann in Flavopurpurin über (CARO, *B.* 9, 682). Liefert, beim Kochen mit Zinkstaub und NH_3, Anthracendisulfonsäure. Beim Erhitzen mit Natronkali auf 265° entstehen Protokatechusäure, p-Oxybenzoësäure, m-Oxybenzoësäure und 2,3-Dioxybenzoësäure (?) (OFFERMANN, *A.* 280, 17). Verhalten gegen H_2S u. s. w.: CLAUS, SCHNEIDER, *B.* 16, 908.

d. (β-)2,7-Anthrachinondisulfonsäure. Geht, beim Schmelzen mit Kali, erst in Isoanthraflavinsäure und dann in Anthrapurpurin über (CARO). Beim Erhitzen mit Natronkali auf 290° entstehen Benztrioxyanthrachinon, Protokatechusäure und m-Oxybenzoësäure (OFFERMANN, *A.* 280, 24). Das Natronsalz liefert, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180°, eine flockige Säure $C_{14}H_5(OH)(NH_2)O_2(SO_3H)$, die sich wenig in Wasser löst. Ihr Ammoniaksalz $NH_4.C_{14}H_8NSO_6 + 2^1/_2H_2O$ krystallisirt (aus schwachem Alkohol) in rothgelben, flachen Nadeln (BOURCART, *Bl.* 33, 264).

e. Anthrachinondisulfonsäure aus Anthrachinon. *B.* Entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Anthrachinon mit 4—5 Thln. Vitriolöl auf 270—280° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 134), neben Phtalsäure (WEITH, BINDSCHEDLER, *B.* 7, 1106). Beim Erwärmen von Dichlor- oder Dibromanthracen (GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* 3, 63) oder von Dichloranthracendisulfonsäure, resp. Dibromanthracendisulfonsäure mit Vitriolöl (PERKIN, *A.* 158, 323). — Darstellung im Grofsen und Verarbeitung auf Alizarin u. s. w.: KOPP, *J.* 1878, 1189. Man erwärmt 1 Stunde lang gleiche Theile Anthrachinon und rauchende Schwefelsäure (mit 45% SO_3) auf 160°, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit Na_2CO_3. Aus der Lösung krystallisirt zunächst anthrachinonmonosulfonsaures Natrium, dann Glaubersalz und zuletzt anthrachinondisulfonsaures Salz.

Aus Anthrachinon und Schwefelsäure werden α- und β-Anthrachinondisulfonsäure gebildet. Die von GRAEBE und LIEBERMANN untersuchten Salze sind mit dem rohen Säuregemenge dargestellt. Beim Schmelzen mit Kali liefert „Anthrachinondisulfonsäure" (?) Alizarin. — $Ba.C_{14}H_6S_2O_8$ (bei 150°). Undeutliche, gelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Pb.Ā (bei 150). Undeutliche, gelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser.

f. ϰ-Anthrachinondisulfonsäure. *D.* Durch Kochen von α-anthracendisulfonsaurem Natrium mit roher Salpetersäure (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1288). — Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Chrysazin $C_{14}H_6(OH)_2O_2$, dann Oxychrysazin und daneben m-Oxybenzoësäure und Salicylsäure. — $Na_2.C_{14}H_6S_2O_8 + 4H_2O$. Schwefelgelbe Prismen, schwer löslich in Wasser. Krystallisirt unverändert aus koncentrirter Salpetersäure.

g. Anthrachinondisulfonsäure. Dem Isopurpurin entsprechend. Giebt, beim Erhitzen mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 180°. Aminooxyanthrachinonsulfonsäure (BOURCART, *B.* 12, 1419).

Tetrachloranthrachinondisulfonsäure $C_{14}H_4Cl_4S_2O_8 = C_{14}H_2Cl_4O_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlor-o-Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6Cl_4.CO_2H$ mit rauch. Schwefelsäure (KIRCHER, *A.* 238, 349). — Krystallisirt schwer. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. Beim Schmelzen mit NaOH entsteht Phtalsäure. — $Ca.C_{14}H_2Cl_4S_2O_8$. Sehr leicht in Wasser lösliche Büschel. — Ba.Ā. Nadeln; leicht löslich in Wasser.

Nitroanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_7NSO_7 = C_{14}H_6(NO_2)O_2.SO_3H$. Beim Erhitzen von anthrachinonsulfonsaurem Natrium mit einem Gemisch aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Vitriolöl, bis zu völliger Lösung, entstehen zwei Sulfonsäuren. Auf Zusatz von Wasser wird die α-Säure gefällt; das Filtrat befreit man, durch Abdampfen, von der Salpetersäure und trennt dann, durch $BaCO_3$, die β-Sulfonsäure von der freien Schwefelsäure (CLAUS, *B.* 15, 1514). — Von Natriumamalgam werden die Sulfonsäuren zunächst in Aminoanthrachinonsulfonsäuren übergeführt. Kocht man hierbei, so scheidet

sich ein rother, unlöslicher Körper (Aminoanthrachinon?) aus, der bei 250° schmilzt. Bei anhaltendem Kochen der koncentrirten Lösungen mit Natriumamalgam resultiren schliefslich NH_3, Anthracensulfonsäure und Anthracenhydrürsulfonsäure. Zinnchlorür reducirt die Nitroanthrachinonsulfonsäuren zu Aminohydroanthrachinonsulfonsäuren (?). Schwefelwasserstoff ist auf die freien Nitrosulfonsäuren ohne Wirkung. Behandelt man aber die Bleisalze mit H_2S, so werden Aminoanthrachinonsulfonsäuren gebildet.

a. α-1-Nitroanthrachinon-2-Sulfonsäure. Kleine, gelbliche Blättchen (aus verdünnter Salpetersäure). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 255°. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in kochendem. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 200, Aminodioxyanthrachinonsulfonsäure. Beim Austausch der Nitrogruppe gegen OH entsteht 1-Oxyanthrachinonsulfonsäure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin und dann Purpurin (?). — Starke Säure; treibt Salpetersäure aus ihren Salzen aus. Die wässerige Lösung der Säure röthet sich auf Zusatz von Alkalien. — $NH_4.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in kochendem Wasser. — $K.\bar{A}$. Kleine, glänzende Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend.

Chlorid $C_{14}H_6NSO_6.Cl$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 194° (CLAUS). Fast unlöslich in Alkohol und Aether; reichlich löslich in heifsem Toluol und Eisessig. Wird von Wasser, erst beim Erhitzen im Rohr, zerlegt.

b. β-Säure. Undeutlich krystallinisches Pulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 250°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, kein Alizarin. Starke Säure. Die Salze sind in Wasser viel löslicher als jene der α-Säure. Die wässerige Lösung der Säure röthet sich auf Zusatz von Alkalien. — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Schwach gelbrothe Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln.

α-Nitroanthrachinondisulfonsäure $C_{14}H_7NS_2O_{10} = C_{14}H_5(NO_2)O_2(SO_3H)_2$. *D.* Man kocht 1 Thl. α-anthrachinondisulfonsaures Blei mit 6—8 Thln. eines Gemisches gleicher Theile rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, verdünnt dann mit Wasser und verdunstet die filtrirte Lösung (CLAUS, SCHNEIDER, *B.* 16, 907). — Gelbe, langgestreckte Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 181—182°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn.

Aminoanthrachinonsulfonsäuren $C_{14}H_9NSO_5 = C_{14}H_6(NH_2)O_2.SO_3H$.

a. α-1-Aminoanthrachinon-2-Sulfonsäure $C_{14}H_9NSO_5 + H_2O$. *D.* Man trägt in eine mäfsig koncentrirte Lösung von α-nitroanthrachinonsulfonsaurem Natrium Natriumamalgam ein, neutralisirt dann mit Essigsäure und dampft ein. Aus dem Rückstande entfernt man, durch absoluten Alkohol, Natriumacetat und zerlegt das ungelöste Sulfonsäuresalz durch verdünnte Mineralsäuren (CLAUS, *B.* 15, 1519). — Graues Pulver, das beim Kochen mit Wasser krystallinisch wird; ist im trockenen Zustande bronzefarben. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser, ziemlich löslich in verdünnten Mineralsäuren und ziemlich reichlich in heifsem Wasser. Wird bei 110° wasserfrei; zersetzt sich oberhalb 360°, ohne zu schmelzen. Die Salze sind intensiv roth gefärbt. — $Na.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Rothe Warzen, aus Nadeln bestehend (aus Weingeist). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Rothe Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Feine, rothe, glänzende Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Rothe, glanzlose Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe, rothe Nadeln.

b. β-Säure $C_{14}H_9NSO_5 + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von β-nitroanthrachinonsulfonsaurem Blei mit H_2S (CLAUS). — Rothbraunes Harz. Schmilzt oberhalb 360° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol; unlöslich in Aether. — Die Salze sind in Wasser äufserst löslich.— $Ba.\bar{A}_2$. Amorph.

α-Diaminoanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_{10}N_2SO_5 = C_{14}H_5(NH_2)_2O_2(SO_3H)$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. α-Diaminoanthrachinon in 0,8—1 Thl. rauchender Schwefelsäure (mit 27—30% SO_3) und sofortiges Fällen der Lösung mit Wasser (PERGER, *J. pr.* [2] 19, 215). — Rothbraune, krystallinische Masse. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol; löslich in Alkohol und Essigäther, schwieriger in Essigsäure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin und wenig Isopurpurin. Geht, beim Behandeln mit Aethylnitrit, in Anthrachinonsulfonsäure über. — $Ba(C_{14}H_9N_2SO_5)_2$. Braune Fällung. Löst sich in heifsem Wasser und krystallisirt, beim Erkalten, in kleinen Krystallen. — Das Bleisalz ist viel löslicher als das Baryumsalz.

Diaminoanthrachinondisulfonsäure $C_{14}H_{10}N_2S_2O_8 = C_{14}H_4(NH_2)_2O_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Lösen von 1 Thl. α-Diaminoanthrachinon in 2 Thln. rauchender Schwefelsäure (PERGER). — Liefert mit Aethylnitrit eine Anthrachinondisulfonsäure, welche, beim Schmelzen mit Kali, Flavopurpurin bildet.

Oxyanthrachinon $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_3(OH)$. Spektrum der Oxyanthrachinone: SCHMIDT, *B.* 21, 2527. a. 1-(o-)Oxyanthrachinon, Erythrooxyanthrachinon. *B.* Entsteht, neben 2-Oxyanthrachinon, bei starkem Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl (BAEYER, CARO, *B.* 7, 969). $C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5.OH = C_{14}H_8O_3 + H_2O$. Entsteht, neben 2-Oxyanthrachinon, beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit Benzoësäure und Vitriolöl auf 180—200° (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 240, 264). Beim Erhitzen von Erythrooxyanthrachinonsäure $C_{15}H_8O_5$ auf 270° (BIRUKOW, *B.* 20, 2438). Bei der Oxydation von Oxyhydroanthranol $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH(OH)}\rangle C_6H_3(OH)$ mit Braunstein und Schwefelsäure (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 10, 611; 11, 1611). Beim Behandeln von 1,2-Diaminoanthrachinon und von Amino-2-Oxyanthrachinon mit Aethylnitrit (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 147). Beim Erhitzen von β-Bromanthrachinon mit Kali auf 160° (PECHMANN, *B.* 12, 2128). Beim Behandeln von 1-Aminoanthrachinon mit salpetriger Säure (RÖMER, *B.* 15, 1793). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Sublimirt in orangerothen Nadeln. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Fast unlöslich in Ammoniak und kohlensauren Alkalien, leicht löslich in Natronlauge. Löst sich in Alkohol, leicht in Benzol und Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Färbt nicht gebeizte Zeuge. Bildet mit Baryt eine unlösliche Verbindung, welche durch CO_2 zerlegt wird. — Absorptionsspektrum des in Vitriolöl gelösten 1-Oxyanthrachinons: PECHMANN.

Acetat $C_{16}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_{14}H_7O_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176 bis 179° (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1804).

b. 2-(m-)Oxyanthrachinon. *V.* In der Wurzel von Oldenlandia umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1177). — *B.* Beim Schmelzen von Anthrachinonsulfonsäure oder von 2-Bromanthrachinon mit Kali, (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 141). Beim Behandeln von α-Aminoanthrachinon (BOETTGER, PETERSEN, *A.* 166, 151) oder 2-Aminoanthrachinon (PERGER, *B.* 12, 1569) mit salpetriger Säure. Das Acetat entsteht beim Behandeln von Anthrolacetat $C_6H_4\langle{}^{CH}_{CH}\rangle C_6H_3.OC_2H_3O$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, *A.* 212, 52). Die Aether entstehen beim Oxydiren der Aether des Anthrols. Entsteht, neben 1-Oxyanthrachinon, beim Erhitzen eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit Vitriolöl (CARO, BAEYER, *B.* 7, 969) oder von m-Oxybenzoësäure mit Benzoësäure und Vitriolöl auf 200° (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 240, 263). Beim Behandeln von Alizarinamid $C_{14}H_6(NH_2)(OH)O_2$ mit Aethylnitrit (LIEBERMANN, *A.* 183, 208); beim Behandeln von Alizarin mit alkalischer Zinnchlorürlösung (LIEBERMANN, FISCHER, *B.* 8, 975). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. anthrachinonsulfonsaures Natrium 5—6 Stunden lang mit 5 Thln. 20procentiger Natronlauge auf 160—165°, kocht die mit Wasser verdünnte Lösung mit Salzsäure, filtrirt und behandelt den Niederschlag mit Baryt, um Alizarin abzuscheiden. Die erkaltete Barytlösung wird mit HCl gefällt und der Niederschlag zweimal aus Alkohol umkrystallisirt (SIMON, *B.* 14, 464; LIEBERMANN, *A.* 212, 25). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 302°. Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt (LIEBERMANN, *A.* 183, 154). Löst sich leicht in NH_3 mit rothgelber Farbe und bildet mit Baryt ein leicht lösliches Salz (Unterschied und Trennung von 1-Oxyanthrachinon). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor werden Anthrol $C_{14}H_9.OH$ und wenig Anthracenhexahydrür $C_{14}H_{16}$ gebildet. Liefert, beim Behandeln mit Ammoniak und Zinkstaub, Oxyanthranol $C_{14}H_{10}O_2$. Färbt nicht gebeizte Zeuge. — Das Kaliumsalz ist in Alkohol löslich (Trennung des 2-Oxyanthrachinons von Alizarin) (WILLGERODT, *J.* 1875, 450). — $Ba(C_{14}H_7O_3)_2$ (bei 130°). *D.* Durch Auflösen von 2-Oxyanthrachinon in starkem Barytwasser (LIEBERMANN, *A.* 183, 156). — Krystallinisch, roth. In Wasser sehr leicht löslich. Zersetzt sich schon beim Auswaschen und vollständig beim Behandeln mit CO_2. Nach GRAEBE und LIEBERMANN entsteht beim Kochen von Oxyanthrachinon mit $BaCO_3$ und Wasser ein gelbes Salz $Ba(C_{14}H_7O_3)_2 + H_2O$, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und sich in Alkohol nicht löst.

Aethyläther $C_{16}H_{12}O_3 = C_{14}H_7O_3.C_2H_5$. *B.* Aus 2-Oxyanthrachinon, Kali und Aethyljodid; bei der Oxydation von Anthroläthyläther mit CrO_3 und Eisessig (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1798; vgl. LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1168). — Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von kochendem, alkoholischem Kali nich verändert. Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 200° wird Oxyanthrachinon abgespalten.

Acetat $C_{16}H_{10}O_4 = C_{14}H_7(C_2H_3O)O_3$. Kleine, verfilzte, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159° (LIEBERMANN).

Dibromoxyanthrachinon $C_{14}H_6Br_2O_3 = C_6H_4.(CO)_2.C_6HBr_2(OH)$. *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von 1 Thl. Tetrabromphenolphtaleïn mit 20 Thln. Vitriolöl auf 150° (BAEYER, *A.* 202, 136). $(OH.C_6H_2Br_2)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO = OH.C_6H_3Br_2 + C_6H_4(CO)_2.C_6HBr_2(OH)$. — Feine, gelbliche Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 207—208°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol mit röthlichgelber Farbe, ohne Fluorescenz. Löslich in Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen braunrothen Niederschlag. Liefert, beim Erhitzen mit Natron auf 200°, Alizarin.

Acetat $C_{14}H_5Br_2(C_2H_3O)O_3$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 189—190° (BAEYER).

1-Nitro-2-Oxyanthrachinon $C_{14}H_7NO_5 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(NO_2).OH$. **Aethyläther** $C_{16}H_{11}NO_5 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(NO_2).OC_2H_5$. *B.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung des Nitrosanthrons des Nitroanthroläthers $C_{16}H_{12}N_2O_5$ (s. Bd. II, S. 901) mit CrO_3 (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1794). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 243°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, mäfsig in heifsem Eisessig. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert.

1,3-Dinitro-2-Oxyanthrachinon $C_{14}H_6N_2O_7 = C_{14}H_5(OH)(NO_2)_2O_2$. *D.* Durch Erwärmen von 1 Thl. 2-Oxyanthrachinon mit 15 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) auf 60—70° (SIMON, *B.* 14, 464). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 268—270°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; leicht in Anilin mit braunrother Farbe. Wird, beim Kochen mit Natronlauge, in β-Nitroalizarin umgewandelt. Liefert, beim Kochen mit einer Lösung von NaHS, zwei Reduktionsprodukte, die sich durch Alkohol trennen lassen. Das darin leichter Lösliche wird von Alkalien mit blauer Farbe, das andere mit violetter Farbe gelöst. Die Salze krystallisiren meist in metallglänzenden Nadeln oder Blättchen. — $K.C_{14}H_5N_2O_7$. Rothe Blättchen; wird beim Erwärmen tief karmoisinroth. Schwer löslich in Wasser. — $Mg(C_{14}H_5N_2O_7)_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche, ocherfarbene Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Rothe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Aethyläther $C_{16}H_{10}N_2O_7 = C_{14}H_5(NO_2)_2O_2.OC_2H_5$. *D.* Aus dem Silbersalz mit Aethyljodid (SIMON, *B.* 15, 694). — Schwach gelbliche, feine Nädelchen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Löst sich in Vitriolöl mit grünlichgelber Farbe. Scheidet, beim Behandeln mit koncentrirter Natronlauge, Nitroalizarin ab.

Aminooxyanthrachinon $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4.(CO)_2.C_6H_2(NH_2)(OH)$. a. 2-Amino-1-Oxyanthrachinon, β-Alizarinamid. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Amino-2-Oxyanthrachinon, beim Erhitzen von Alizarin mit wässerigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,915) auf 170—180° und beim Kochen von 1,2-Diaminoanthrachinon mit wässerigen Alkalien (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 139). — Braune Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 150° zu sublimiren. Unlöslich in Wasser; löst sich in Alkohol mit rothbrauner, in Aether mit gelbbrauner Farbe. Wenig löslich in NH_3. Verändert sich nicht beim Kochen mit Kalilauge; erst beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarin. Die gleiche Spaltung erfolgt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250°. — Die Salze sind wenig löslich; das violettblaue Barytsalz ist in kaltem Wasser kaum löslich (Unterschied und Trennung des Amino-1-Oxyanthrachinons vom Amino-2-Oxyanthrachinon).

Acetat $C_{16}H_{11}NO_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O)NO_3$. *D.* Durch Erhitzen von Amino-o-Oxyanthrachinon mit Essigsäureanhydrid auf 120° (PERGER). — Kleine, braungelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 242°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Schwer löslich in Kalilauge, mit rothvioletter Farbe. Giebt mit Barytwasser eine violettblaue, schwerlösliche Fällung.

b. 1-Amino-2-Oxyanthrachinon, α-Alizarinamid. *B.* Beim Erhitzen von Alizarin mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 200° (LIEBERMANN, *A.* 183, 207). $C_{14}H_8O_4 + NH_3 = C_{14}H_9NO_3 + H_2O$. Die ammoniakalische Lösung wird mit HCl gefällt und der Niederschlag, durch wiederholtes Lösen in kaltem Barytwasser und Fällen mit HCl, gereinigt. Man krystallisirt schliefslich aus Alkohol um. Das Triacetylderivat entsteht bei der Oxydation von Triacetyl-1-Amino-2-Oxyanthracen, gelöst in Essigsäure, mit CrO_3 (LAGODZINSKI, *B.* 28, 1423). — Braune, metallgrünglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 250° (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1799). Löst sich in Alkohol mit brauner Farbe. Sehr beständig. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, nur langsam in NH_3 und Alizarin; dieselbe Zersetzung erfolgt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250°. Löst zich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie in Barytwasser mit violettrother Farbe. Liefert, beim Behandeln mit Aethylnitrit, 2-Oxyanthrachinon. — $Ba(C_{14}H_8NO_3)_2$. Unkrystallinisch, wird durch CO_2 zerlegt.

Aethyläther $C_{16}H_{13}NO_3 = C_{14}H_8NO_3.C_2H_5$. *D.* Beim Kochen von Nitro-2-Oxyanthrachinonäthyläther mit Eisessig und Zinn bis zu eintretender Rothfärbung der Lösung (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1796). — Glänzende, rothe Blättchen. Schmelzp.: 182°. Bleibt,

beim Kochen mit alkoholischem Kali, unverändert. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 200°, Amino-2-Oxyanthrachinon.

Acetat $C_{16}H_{11}NO_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O)NO_3$. Dunkelbraune Krystalle (aus Eisessig); mussivgoldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° (LIEBERMANN). Löslich in Alkalien mit braungelber Farbe und daraus durch Säuren fällbar.

Triacetylderivat $C_{20}H_{15}NO_6 = C_{14}H_6O_2.N(C_2H_3O)_2.OC_2H_3O$. Hellgelbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 181° (LAGODZINSKI).

Tetranitroaminooxyanthrachinon s. Hydrochrysamid.

Oxyanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_8SO_6 = C_{14}H_6(OH)O_2.SO_3H$. a. 1-Oxyanthrachinonsulfonsäure (2). *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Eintröpfeln einer verdünnten, wässerigen Lösung von KNO_2 in eine siedende, eisessigsaure Lösung von 1-Aminoanthrachinonsulfonsäure (dargestellt durch Behandeln von 1-Nitroanthrachinonsulfonsäure mit Sn + HCl) (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 900). Durch Erhitzen des Anhydrids mit Salzsäure im Rohr auf 150—160° erhält man die freie Säure. — Gelbe, glänzende Blätter (aus Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, glatt Alizarin. — Die Alkalisalze lösen sich sehr leicht in Wasser mit rother Farbe. — $Ag.C_{14}H_7SO_6$. Hellgelber, pulveriger Niederschlag. Krystallisirt, aus Wasser, in goldglänzenden Nadeln.

Anhydrid $C_{14}H_6SO_5 = C_{14}H_6O_2{<}^{O}_{SO_2}$. Graue Nadeln. Verkohlt schon unter 100°, ohne vorher zu schmelzen (LIFSCHÜTZ). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Eisessig. Löst sich in Alkalien erst beim Kochen, dabei in die Säure übergehend.

b. (m)-2-Oxyanthrachinonsulfonsäure. *D.* Durch Erhitzen von 2-Oxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 120° (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 179). — Krystallisirt. Ziemlich schwer lözlich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt, beim Erhitzen mit Natron auf 190°, Alizarinsulfonsäure (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 43, 237). — Das Natriumsalz ist in Natron schwer löslich. — $Ba.C_{14}H_6SO_6$. *D.* Durch Kochen der Säure mit $BaCO_3$. — Gelbrothe Krystalle.

Eine Oxyanthrachinonsulfonsäure erhielten GRAEBE und LIEBERMANN beim Erhitzen von (roher) Anthrachinondisulfonsäure (aus Anthrachinon dargestellt) mit Kali, bis die blaue Farbe der Schmelze anfing, in Violett überzugehen (*A.* 160, 139). — Die freie Säure bildet gelbe Krystalle, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Alizarin. Die neutralen Salze der Alkalien und Erden sind blau, die sauren Salze gelbroth. — $Ba(C_{14}H_7SO_6)_2$. *D.* Durch Fällen der freien Säuren mit $BaCl_2$. — Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, weniger in verdünnter Salzsäure. — $Ba.C_{14}H_6SO_6$. Blauer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Nach PERGER (*J. pr.* [2] 18, 161) entstehen beim Schmelzen von α- und β-Anthrachinondisulfonsäure mit Alkalien nicht Oxyanthrachinonsulfonsäuren, sondern zwei Dioxyanthrachinonsulfonsäuren, die, bei weiterem Schmelzen mit Kali, in Anthrapurpurin, resp. Flavopurpurin übergehen.

Aminooxyanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_9NSO_6 = C_{14}H_5(NH_2)(OH)O_2.HSO_3$.

a. Aminooxyanthrachinonsulfonsäure. *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-1-Oxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 115° (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 183). — Metallgrünglänzende Nadeln. Löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe. Unlöslich in Aether. Sehr beständig. Geht, beim Behandeln mit Aethylnitrit, in 1-Oxyanthrachinonsulfonsäure über.

b. 1-Amino-2-Oxyanthrachinonsulfonsäure. *B.* Beim Erwärmen von 1-Amino-2-Oxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 130° (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 182). — Kleine, ziegelrothe Krystalldrusen (aus Alkohol). Unlöslich in Aether, löslich in Alkalien mit violetter Farbe. Liefert, mit Aethylnitrit, Oxyanthrachinonsulfonsäure.

Nach BOURCART (*B.* 12, 1419) entsteht beim Erhitzen von Anthrachinondisulfonsäure (dem Isopurpurin entsprechend) mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 180° eine Aminooxyanthrachinondisulfonsäure. — Blassviolette Flocken. — $NH.C_{14}H_8NSO_6 + 2^1/_2H_2O$.

Dioxyanthrachinon $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6(OH)_2O_2$. Zehn isomere Formen möglich. Die Farbstoffe aus 1,2-Dinitroanthrachinon und Vitriolöl liefern, beim Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol, Dioxyanthrachinone.

a. 1,2-Dioxyanthrachinon, Alizarin $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. *V.* Im Krapp. In der Wurzel von Oldenlandia umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1167). — *B.* Beim Kochen von Ruberythrinsäure mit Säuren oder Alkalien oder auch bei der Gährung derselben (ROCHLEDER, *B.* 3, 295). $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6$ (Glykose) (LIEBER-

MANN, GRAEBE, *A. Spl.* 7, 296). Beim Schmelzen von Dichloranthrachinon, Dibromanthrachinon oder „Anthrachinonsulfonsäure" mit Kali oder Natron (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 300 und *B.* 3, 359). Das Alizarin entsteht nicht aus Anthrachinondisulfonsäure, sondern aus Anthrachinonmonosulfonsäure (PERKIN, *B.* 9, 281), indem, beim Schmelzen mit NaOH, zunächst Oxyanthrachinon gebildet wird. Um die Oxydation dieses Oxyanthrachinons in Alizarin zu beschleunigen, setzt man dem Gemisch von Anthrachinonsulfonsäure und NaOH noch $KClO_3$ hinzu. Durch Erhitzen von Nitroanthrachinon mit Kali (MEISTER, LUCIUS, BRÜNING, *J.* 1873, 1122). Beim Erhitzen eines Gemenges von Brenzkatechin und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl auf 140° (BAEYER, CARO, *B.* 7, 972). $C_6H_4(OH)_2 + C_6H_4(CO)_2O = C_{14}H_8O_4 + H_2O$. Beim Behandeln von Ruffigallussäure $C_{14}H_2(OH)_6O_2$ mit Natriumamalgam (WIDMAN, *B.* 9, 856). Beim Schmelzen von 1-Oxyanthrachinon-2-Sulfonsäure mit Kali (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 901). Alizarinmonomethyläther entsteht beim Erwärmen von Methylätherdioxybenzoylbenzoësäure mit Vitriolöl (LAGODZINSKI, *B.* 28, 1428). — Darstellung im Grofsen: KOPP, *J.* 1878, 1189. — Reinigung des käuflichen Alizarins. Man löst das Alizarin in überschüssiger, verdünnter Natronlauge und fällt die filtrirte Lösung mit CO_2, wobei das meiste beigemengte Isopurpurin gelöst bleibt. Man filtrirt, sobald $^2/_3$ des angewandten Farbstoffes gefällt sind (als saures Natriumsalz), zerlegt den Niederschlag mit HCl, löst ihn dann wieder in Natronlauge und leitet in die Lösung CO_2, bis wieder $^2/_3$ des Farbstoffes ausgefällt sind. Die Behandlung mit Natron und CO_2 wird ein drittes Mal wiederholt und dann das freie Alizarin mit Barytwasser ausgekocht, solange dies noch gefärbt wird. Hierdurch wird Oxyanthrachinon entfernt. Das Baryumsalz zerlegt man endlich durch Säuren (LIEBERMANN, *A.* 183, 206). Das Alizarin kann, durch Sublimation oder durch Auflösen in Alkohol, in Krystallen erhalten werden.

Nachweis von Alizarin (neben Flavopurpurin und Anthrapurpurin) *durch Sublimation* (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 13, 42). Bei 110° sublimirt nur Alizarin, bei 160° Flavopurpurin, bei 170° Anthrapurpurin. Auf diese Weise kann auch das Alizarin quantitativ besimmt werden. Man erhitzt das rohe Alizarin auf 140°; der Gewichtsverlust ergiebt die Menge Alizarin.

Nachweis von Alizarin durch die Absorptionsspektren seiner Losungen: KUNDT, *B.* 6, 511; LEPEL, *B.* 11, 1150; VOGEL, *B.* 11, 1368; KRÜSS, *Ph. Ch.* 18, 561.

Rothe, trimetrische Nadeln (HAUSHOFER, *J.* 1882, 366). Schmelzp.: 289—290° (CLAUS, *B.* 8, 531). Siedep.: 430° (RECKLINGHAUSEN, *B.* 26, 1515). Sublimirt in orangefarbenen Nadeln. Neutralisationswärme durch NaOH: BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 208. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 0,034 Thle. und bei 250° 3,16 Thle. Alizarin (SCHÜTZENBERGER, PLESSY, *J.* 1856, 633). Leicht löslich in Alkohol und Aether; löslich in CS_2. Löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe; die alkalischen Lösungen werden durch $CaCl_2$ und $BaCl_2$ gefällt. Liefert mit Kalkwasser einen purpurvioletten, mit Aetzbaryt einen tiefvioletten Niederschlag. Rauchende Salpetersäure erzeugt erst Pseudonitropurpurin, dann Nitropurpurin. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Phtalsäure; mit salpetriger Säure entsteht Anthrachinon (NIENHAUS, *B.* 8, 774). Beim Schmelzen mit Kali werden Benzoësäure und Protokatechusäure gebildet (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1293). Beim Glühen mit Zinkstaub resultirt Anthracen und, beim Erhitzen mit Alkali und Zinkstaub, Desoxyalizarin $C_{14}H_8(OH)_2O$ (s. Bd. II, S. 1114). Liefert, beim Erhitzen mit alkalischer Zinnchlorürlösung, eine kleine Menge 2-Oxyanthrachinon (LIEBERMANN, FISCHER, *B.* 8, 976). Rauchende Schwefelsäure erzeugt bei 25—50° 1,2,6,9-Tetraoxyanthrachinonsulfat $C_{14}H_6O_4.SO_4$. Schwache, zweibasische Säure. — Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge roth und mit Eisensalzen gebeizte Zeuge violett.

Salze: SCHUNCK, *A.* 66, 187; WOLFF, STRECKER, *A.* 75, 8; LIECHTI, SUIDA, *J.* 1886, 2206. — $Ca.C_{14}H_6O_4 + H_2O$. Fällt, beim Mischen einer ammoniakalischen Alizarinlösung mit $CaCl_2$, als purpurfarbiger Niederschlag aus (SCH.). — $Ca.C_{14}H_6O_4.CaO$ (L., S.). — $Ba.\bar{A} + H_2O$ (bei 100°). Blauer Niederschlag (SCH.; W., ST.). — $Al_2O_3.CaO.4C_{14}H_6O_3$ (L., S.). — $Pb.\bar{A}$. Violettbrauner Niederschlag (DEBUS, *A.* 66, 357). — $Cr_2(C_{14}H_6O_4)_3$; — $Cr_2O_3.CaO.3C_{14}H_8O_4 + H_2O$ (L., S.). — $Fe_2O_3.CaO.3C_{14}H_6O_3 + H_2O$ (L., S.).

Alizarinhydrat $C_{14}H_8O_4 + 3H_2O$. Unter besonderen Verhältnissen krystallisirt das Alizarin in, dem Mussivgold ähnlichen, Schuppen mit $3H_2O$ (SCHUNCK). Die Krystalle verlieren bei 100° das Krystallwasser. GRAEBE und LIEBERMANN vermochten das Hydrat nicht darzustellen.

Methyläther $C_{15}H_{10}O_4 = C_{14}H_6(OCH_3)(OH)O_2$. a. α(?)-Derivat. *D.* Durch Erhitzen von Alizarin mit KOH, CH_3J und Holzgeist, im Rohr (SCHUNCK, *J.* 1873, 446). — Röthlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 228—229° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* 65, 185). Fast unlöslich in Wasser. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe, färbt aber nicht gebeizte Zeuge (LIEBERMANN, WENSE, *B.* 20, 86).

Derselbe **Aether**(?) entsteht beim Erwärmen von Methylätherdioxybenzoylbenzoësäure mit Vitriolöl (LAGODZINSKI, *B.* 28, 1428).

b. *β*-Derivat $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$. *V.* In der Wurzel von Oldenlandia umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1174). — Lange, orangefarbene Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 178—179°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

α-Aethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = OH.C_{14}H_6O_2.OC_2H_5$. Schmelzp.: 188—189° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* 65, 186).

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Aus Natriumalizarin und Aethyljodid bei 120° [SCHÜTZENBERGER, die Farbstoffe (Berlin 1870) 2, 114]. — *D.* Man erhitzt 1 Mol. Alizarin mit 2 Mol. äthylschwefelsaurem Kalium und 2 Mol. KOH auf 160—170° (HABERMANN, *M.* 5, 228). Das Rohprodukt wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Den ätherischen Auszug wäscht man mit schwachem Alkali, verdunstet ihn dann und krystallisirt den Rückstand aus wässerigem Alkohol um. — Goldgelbe bis bräunlichgelbe Nadeln. Wenig löslich in Ligroïn, reichlicher in CS_2, Benzol, Alkohol und Aether, am leichtesten in $CHCl_3$. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Monoacetat $C_{16}H_{10}O_5 = OH.C_{14}H_6O_2.OC_2H_3O$. *B.* Durch Kochen von Alizarin mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* 30, 578). — Goldgelbe Schuppen (aus Benzol).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6O_2(C_2H_3O_2)_2$. *D.* Aus Alizarin und Essigsäureanhydrid bei 160° (PERKIN, *J.* 1873, 447). — Blassgelbe, flache Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 160° (P.); 179—183° (BAEYER, *B.* 9, 1232).

Methylätheracetat $C_{17}H_{12}O_5 = CH_3O.C_{14}H_6O_2.OC_2H_3O$. a. *α*-Methylätherderivat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* 65, 185).

b. *β*-Methylätherderivat. *B.* Aus *β*-Alizarinmonomethyläther und Essigsäureanhydrid (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1175). — Lange, gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 209—210°.

Aethylätheracetat $C_{18}H_{14}O_5 = C_2H_5O.C_{14}H_6O_2.OC_2H_3O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141° (SCH., H., *Soc.* 65, 186).

Dibenzolsulfonat $C_{26}H_{16}S_2O_8 = C_{14}H_6O_2(SO_3.C_6H_5)_2$. Gelbe Prismen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 182—184° (GEORGESCU, *Bulet.* 1, 213).

Dibenzoat $C_{28}H_{16}O_6 = C_{14}H_6O_2(C_7H_5O_2)_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol) (SCHÜTZENBERGER).

Chloralizarin $C_{14}H_7ClO_4$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine, mit etwas Jod versetzte, Auflösung von Alizarin in CS_2 (DIEHL, *B.* 11, 187). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 244—248°. Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in rothen Nadeln. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem; löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich in Alkalien mit rothvioletter Farbe. Giebt mit Kalk- und Barytwasser violette Niederschläge.

Dichloralizarin $C_{14}H_6Cl_2O_4$. *D.* Durch Erhitzen von Alizarin mit $SbCl_5$ auf 100° (DIEHL). — Orangerothe, schuppige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp. 208—210°. Sublimirt in orangerothen Spieſsen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Die Lösung in Alkalien ist roth. Giebt mit Kalk und Baryt rothviolette Fällungen, die in heiſsem Wasser etwas löslich sind.

Tetrachloralizarin $C_{14}H_4Cl_4O_4$. *D.* Aus Alizarin und $SbCl_5$ bei 100° (DIEHL). — Rothbraunes Krystallpulver (aus Benzol + Alkohol). Beginnt bei 260° zu schmelzen; verkohlt bei höherer Temperatur fast gänzlich. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Eisessig, Benzol, $CHCl_3$ und heiſsem Alkohol. Löst sich in Natronlauge mit brauner Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit $SbCl_5$ auf 230°, in Perchlorbenzol, CO_2, C_2Cl_6 und CCl_4.

Bromalizarin $C_{14}H_7BrO_4 = C_6H_4(CO)_2.C_6HBr(OH)_2$. a. Aus Alizarin. *D.* Durch Erhitzen von 3 Thln. Alizarin mit 2,5 Thln. Brom und etwas CS_2 auf 180—190° (PERKIN, *J.* 1874, 485; STENHOUSE, *A.* 130, 343). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Löst sich in Alkalien mit derselben Farbe wie Alizarin. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Oxalsäure und Phtalsäure.

Diacetat $C_{18}H_{11}BrO_6 = C_{14}H_5BrO_2(C_2H_3O_2)_2$. Blassgelbe Nadeln. Mäſsig löslich in Benzol und Eisessig, wenig in Alkohol und Aether (PERKIN).

b. Aus Tribromanthrachinon. (Identisch mit dem Bromalizarin aus Alizarin?). *B.* Beim Erhitzen von Tribromanthrachinon mit Kali auf 180° (DIEHL, *B.* 11, 190). — Kleine, rothbraune Schuppen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 280°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

Dibromalizarin $C_{14}H_6Br_2O_4$. *D.* Durch Erhitzen von Alizarin mit Brom und etwas Jod auf 100° (DIEHL). — Braungelbe Warzen (aus Eisessig). Schmelzp.: 168—170°. Sublimirt, unter partieller Verkohlung, in kleinen, braunrothen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und kochendem Wasser, leicht in Eisessig, $CHCl_3$, CS_2. Löst sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe. Giebt mit Kalk- und Barytwasser rothe, unlösliche Niederschläge.

Tetrabromalizarin $C_{14}H_4Br_4O_4$. *D.* Durch Erhitzen von Alizarin mit Brom und etwas Jod auf 180° (DIEHL). — Krystallkörner (aus Eisessig). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in Eisessig und Alkalien mit rothbrauner Farbe. Giebt mit Kalk- und Barytwasser braunrothe Niederschläge. Liefert, beim Erhitzen mit Bromjod auf 250°, CO_2, CBr_4 und Pentabrombenzol.

Nitroalizarin $C_{14}H_7(NO_2)O_4$. a. 4-*α*-Nitroalizarin. *B.* Beim Auflösen von Alizarindiacetat in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (PERKIN, *J.* 1877, 587). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 289° (BRASCH, *B.* 24, 1612; vgl. SCHUNCK, RÖMER, *B.* 12, 587). In Alkohol und Eisessig schwerer löslich als *β*-Nitroalizarin. Löst sich in Kalilauge mit blauvioletter Farbe. Sublimirt unter starker Verkohlung. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Purpurin. Wird von HNO_3 zu Phtalsäure oxydirt (CARO, *A.* 201, 353). — Das Calciumsalz ist rothviolett und unlöslich in Wasser. — Das Baryumsalz ist blauviolett, unlöslich.

Diacetat $C_{18}H_{11}NO_8 = C_{14}H_5(NO_2)(O.C_2H_3O)_2O_2$. *B.* Bei allmählichem Versetzen, unter starker Kühlung, von (1 Thl.) Alizarindiacetat mit (3 Thln.) Salpetersäure (spez. Gew. = 1,5) (BRASCH, *B.* 24, 1611). Sobald eine Probe in alkoholisch-alkalischer Lösung das Alizarinspektrum nicht mehr zeigt, giefst man in Eiswasser. — Goldgelbe, flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 194—195,5°. Wird von Sodalösung, schon in der Kälte, verseift.

b. 3-(*β*-)Nitroalizarin $C_6H_4(CO)_2.C_6H(NO_2)(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von Alizarin mit salpetriger Säure (ROSENSTIEHL, *Bl.* 26, 63) oder mit Salpetersäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 12, 584). Beim Kochen von Dinitro-2-Oxyanthrachinon mit Natronlauge von 20% (SIMON, *B.* 15, 692). — *D.* Man suspendirt 1 Thl. Alizarin in 10 Thln. Eisessig und trägt allmählich 0,7 Thle. Salpetersäure (von 42° B.) ein. Ist im Niederschlage nicht mehr Alizarin (durch das Spektrum) nachzuweisen, so filtrirt man, löst den Niederschlag in überschüssiger, warmer, verdünnter Kalilauge, zersetzt das sich ausscheidende Kaliumsalz durch HCl und krystallisirt das Nitroalizarin aus Eisessig um (SCHUNCK, ROEMER). — Bei der Darstellung im Grofsen unterwirft man Alizarin, frei oder in Ligroïn gelöst, der Wirkung salpetriger Dämpfe und behandelt dann das Produkt mit Potasche (HOPP, *J.* 1878, 1190). — Wird als Alizarinorange in den Handel gebracht. — Lange, orangegelbe Nageln (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 244°. Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in gelben Blättchen. Etwas löslich in Wasser, löslich in $CHCl_3$. Liefert, beim Erhitzen mit Glycerin und und Schwefelsäure, Alizarinblau. Löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe; das Natronsalz ist unlöslich in überschüssiger Natronlauge. Das Kalksalz ist violettroth, unlöslich in Wasser und wird nicht durch CO_2 zerlegt (Unterschied von Alizarinkalk). Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge orange und mit Eisensalzen gebeizte grau. Verhalten gegen Rohrzucker und Vitriolöl: BRUNNER, *B.* 15, 178.

Diacetat $C_{18}H_{11}NO_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O_2)_2(NO_2)O_2$. Lange, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 218° (SCH., R.). Zersetzt sich, im rohen Zustande, beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigsäure.

Nitrooxyalizarin $C_{14}H_7(NO_2)O_5$. *B.* Alizarin löst sich leicht in kalter rauchender Salpetersäure; die Lösung scheidet, nach kurzer Zeit, einen gelben, krystallinischen, sehr beständigen Niederschlag ab. Derselbe löst sich in warmem Wasser; aus der Lösung fällt, nach kurzem Kochen, Nitrooxyalizarin aus (STRECKER, *Z.* 1868, 264). — Rothes Krystallpulver. Löslich in Alkohol, Kalilauge (mit johannisbeerrother Farbe), in kochender Alaunlösung (mit hellrother Farbe). Reichlich löslich in heifsem Aether — $K_2.C_{14}H_5NO_7$. Wird durch Fällen mit alkoholischem Kali in dunkelbraunrothen Flocken erhalten.

Aminoalizarin $C_{14}H_7(NH_2)O_4$. a. 4-(*α*-)Aminoalizarin. *B.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von *α*-Nitroalizarin mit Natriumamalgam (PERKIN, *J.* 1877, 588) oder mit Schwefelammonium (BRASCH, *B.* 24, 1613). — Schwarze Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Alkohol). Dunkelbraune Schuppen mit gelblich-grünem Metallglanz (aus Eisessig). Löst sich in Alkohol und Alkalien mit carmoisinrother Farbe. Die alkoholische Lösung zeigt bei D und E Absorptionsstreifen.

b. 3-(*β*-)Aminoalizarin $C_6H_4(CO)_2.C_6H(NH_2)(OH)_2$. *B.* Durch Einleiten von H_2S in eine Lösung von *β*-Nitroalizarin in verdünntem Ammoniak (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 12, 588). Entsteht auch beim Erhitzen von *β*-Nitroalizarin mit Glykose (Rohrzucker, Erythrit, Mannit) und H_2SO_4 (BRUNNER, CHUARD, *B.* 18, 445). — Tiefrothe, metallglänzende Prismen

(aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in rothen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und in Salzsäure. Löslich in Kali mit blauer und in Ammoniak oder Soda mit brauner Farbe. Die Lösung in Kali zeigt keine Absorptionsbänder. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, ein Anhydroderivat $C_{14}H_7NO_4(C_2H_3O).C_2H_3$.

Formylderivat $C_{15}H_9NO_5 = C_{14}H_7O_4.NH.CHO$. *B.* Beim Kochen von 3-Aminoalizarin mit konc. Ameisensäure (PRUD'HOMME, RABAUT, *Bl.* [3] 9, 132). — Löst sich in Natron mit dunkelblauvioletter Farbe.

Diacetylderivat $C_{18}H_{13}NO_6 = C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)(O.C_2H_3O).NH(C_2H_3O)$. *B.* Beim Kochen von Aethenylacetylaminoalizarin $C_{18}H_{11}NO_5$ (s. u.) mit Essigsäure (von 50%), bis Lösung erfolgt (ROEMER, *B.* 18, 1668). — Glänzende, rothbraune Krystalle. Schmilzt bei 268—271° unter Gasentwickelung. Löslich in Alkohol mit gelber und in Kalilauge mit blauer Farbe. Unlöslich in Salzsäure. Löslich in Vitriolöl mit tiefgoldgelber Farbe; die Lösung zeigt, erst bei starker Verdünnung, zwei Absorptionsbänder. Beim Kochen mit HCl resultirt Aminoalizarin. Giebt mit alkoholischer Bleilösung einen violetten Niederschlag. Färbt Thonerdebeizen burgundroth.

Aethenylacetylaminoalizarin $C_{18}H_{11}NO_5 = C_6H_4(CO)_2.C_6H(C_2H_3O_2)\langle{}^{O}_{N}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Aminoalizarin mit Essigsäureanhydrid auf 180° (ROEMER, *B.* 18, 1666). — Glänzende, gelbbraune Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 238 bis 240°. Sublimirt unzersetzt in hellgelben Blättchen. Löslich in Benzol. Wandelt sich, beim Kochen mit Essigsäure, in Diacetylaminoalizarin um. Beim Kochen mit HCl wird Aminoalizarin abgespalten.

Benzenylbenzoylaminoalizarin $C_{28}H_{15}NO_5 = C_6H_4(CO)_2.C_6H(C_7H_5O_2)\langle{}^{O}_{N}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3-Aminoalizarin mit Benzoylchlorid (ROEMER, *B.* 18, 1669). — Hellgraue, glänzende Nädelchen. Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt in gelben Nadeln. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verseift, wohl aber bei 180°.

Alizarinsulfonsäure $C_{14}H_8SO_7$. a. Säure $C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)_2(HSO_3)$ (?). *B.* Entsteht, neben einer kleinen Menge der isomeren Alizarinpurpursulfonsäure, beim Erwärmen von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure auf 130—140° (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 174; vgl. GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 144). — Orangegelbe Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3, Phtalsäure. Die Salze der Erden und schweren Metalle sind meist unlöslich in Wasser. Die freie Säure und die einbasischen Salze $Me'.C_{14}H_7SO_7$ geben, beim Erhitzen, Alizarin, aber nicht beim Schmelzen mit Kali. Die Salze $Me.C_{14}H_7SO_7$ sind gelb. Die zweibasischen Salze $Me_2.C_{14}H_6SO_7$ geben — das Ammoniaksalz ausgenommen — beim Erhitzen kein Alizarin. Von den zweibasischen Salzen sind die Alkalisalze rothviolett und jene der Erden rothgelb. Die dreibasischen Salze $Me_3.C_{14}H_5SO_7$ sind violett und am löslichsten. Sie geben, beim Erhitzen, kein Alizarin (GRAEBE, *B.* 12, 571). — $Na.C_{14}H_7SO_7 + H_2O$ (G.).

b. Alizarinpurpursulfonsäure. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Alizarinsulfonsäure, beim Erwärmen von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 174). Man trennt die beiden Sulfonsäuren durch Alkohol, in welchem die Alizarinpurpursulfonsäure viel schwerer löslich ist. — Gelbe Kryställchen (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Löst sich in NH_3 mit Purpurfarbe; giebt mit Barytwasser eine blaue Fällung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Purpurin.

Ammoniakderivate des Alizarins. Beim Erhitzen von Alizarin mit wässerigem Ammoniak auf 180° entsteht 1-Amino-2-Oxyanthrachinon, neben wenig 2-Amino-1-Oxyanthrachinon. Bei Anwendung gröfserer Mengen Ammoniak bildet sich o-Diaminoanthrachinon und bei Anwendung kleiner Mengen Ammoniak entstehen imidartige Körper (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 131).

a. **Dianthrachinonaminoimid** $C_{28}H_{17}N_3O_4 = NH[C_{14}H_6(NH_2)O_2]_2$. *B.* Man erhitzt 30 g Alizarin mit 500 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,915) 10 Stunden lang auf 180° (PERGER). $2C_{14}H_8O_4 + 3NH_3 = C_{28}H_{17}N_3O_4 + 4H_2O$. — Kleine, dunkle Krystalle mit grünem Metallglanz. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Ammoniak. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe und wird daraus, durch Wasser, in braunen Flocken gefällt. Wird, durch rauchende Salzsäure und beim Schmelzen mit Kali, nicht verändert.

b. **Alizarinimid** $C_{14}H_7NO_2 = C_{14}H_6\langle{}^{NH}_{O_2}$. *B.* Beim Erhitzen von Alizarinpaste mit Ammoniak auf 150° scheidet sich das Ammoniaksalz des Alizarinimids aus (LIEBERMANN, *A.* 183, 209). $C_{14}H_8O_4 + NH_3 = C_{14}H_7NO_2 + 2H_2O$. — Das freie Alizarinimid, durch

Kochen des Ammoniaksalzes mit HCl und Alkohol dargestellt, krystallisirt in braunen Nadeln. — $NH_3 \cdot C_{14}H_7NO_2$. Rothbraune Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in verdünntem Ammmoniak; löst sich in Alkohol mit violetter Farbe. Wenig löslich in verdünnten, kalten Alkalien, entwickelt aber, beim Kochen, damit NH_3.

b. Isoalizarin. Findet sich, neben wenig eines Körpers $C_{15}H_{10}O_4$, neben Hydrisalizarin und dem Körper $C_{29}H_{20}O_8$, in mit Säuren behandeltem Krapp (Rochleder, *B.* 3, 292). Diese vier Körper unterscheiden sich vom Alizarin durch ihre Löslichkeit in Barytwasser.

Isoalizarin löst sich in Barytwasser mit rother, in Natronlauge mit blutrother Farbe. Seine Farbe liegt zwischen der des Alizarins und Purpurins. Es färbt nicht gebeizte Zeuge. — Der **Körper** $C_{15}H_{10}O_4$ gleicht ganz dem Isoalizarin. — **Hydrisalizarin** $C_{28}H_{18}O_8$ ist etwas heller gelb als Isoalizarin. — Der **Körper** $C_{29}H_{20}O_8$ verliert bei 120° $1 H_2O$; er löst sich unzersetzt in siedender Eisenchloridlösung mit dunkelbrauner Farbe und fällt beim Erkalten, zum Theil, in hellgelben Flocken aus.

c. 1,3(m-)Dioxyanthrachinon, Purpuroxanthin, Xanthopurpurin $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. *V.* Im rohen, aus Krapp bereiteten Purpurin (Schützenberger, Schiffert, *Bl.* 4, 12). — *B.* Beim Erhitzen von Purpurin $C_{14}H_5(OH)_3O_2$ mit Jodphosphor und Wasser, oder bequemer durch Kochen von Purpurin mit Natron und Zinnchlorür (Schützenberger, Schiffert); beim Erwärmen einer alkalischen Purpurinlösung mit gewöhnlichem Phosphor (Rosenstiehl, *J.* 1874, 487; *A. ch.* [5] 18, 224). Durch Behandeln von Purpurinamid $C_{14}H_9NO_4$ mit Aethylnitrit (Liebermann, *A.* 183, 213). Purpuroxyanthincarbonsäure $C_{15}H_8O_6$ zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und Purpuroxanthin (Schunck, Roemer, *B.* 10, 172). Entsteht, neben viel Anthrachryson, beim Erhitzen eines Gemenges aus 1 Thl. 3,5-Dioxybenzoësäure, 5 Thln. Benzoësäure und 25 Thln. Vitriolöl 7 Stunden lang auf 105—110° (Noah, *A.* 241, 266). Man fällt mit Wasser und schüttelt sofort mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Das nicht flüchtige Xanthopurpurin wird, nach dem Trocknen, durch Benzol in Lösung gebracht. — *D.* Man löst Purpurin in überschüssiger, kochender Natronlauge (von 10%) und setzt so lange $SnCl_2$ hinzu, bis die Lösung gelb gefärbt erscheint. Dann fällt man mit HCl, wäscht den Niederschlag mit starker Salzsäure, löst ihn hierauf in Barytwasser, fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (Liebermann). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Sublimirt in gelbrothen Nadeln. Schmelzp.: 262—263° (Plath, *B.* 9, 1204). Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2330. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Barytwasser (Unterschied von Anthrachryson) und Essigsäure. Löst sich in siedender Alaunlösung und scheidet sich, beim Erkalten, fast völlig wieder ab. Die Alkalisalze lösen sich mit rother Farbe in Wasser; das Calcium- und Baryumsalz sind schwer löslich in Wasser mit orangegelber Farbe. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Geht, beim Kochen mit Kali an der Luft, in Purpurin über. Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Hydropurpuroxanthin reducirt; bei weiterer Einwirkung von HJ entstehen Anthracen und Anthracenhydrür. Auch beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anthracen. Färbt nicht gebeizte Zeuge. — $Ca.C_{14}H_6O_4$. Dunkle, rothbraune Nadeln (Plath).

Essigsäurepurpuroxanthin $3C_{14}H_8O_4.2C_2H_4O_2$. Lange, schmale, rechtwinkelige Prismen (aus Eisessig) (Plath, *B.* 10, 615).

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_6O_4(CH_3)_2$. *D.* Durch Erhitzen von Purpuroxanthin mit KOH und CH_3J auf 120° (Plath, *B.* 9, 1204). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 178—180°.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_4(C_2H_5)_2$. Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Schmelzp.: 170° (Plath).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 183—184° (Liebermann, *A.* 183, 215).

2,4-Dibrompurpuroxanthin $C_{14}H_6Br_2O_4$. *B.* Beim Behandeln von Purpuroxanthin mit Brom in der Kälte (Plath, *B.* 9, 1205). Bei 2stündigem Erhitzen auf 100° von (5 g) 3,5-Dibrom-2,4-Dioxybenzoylbenzoësäure mit (40 g) rauch. H_2SO_4 (mit 20% SO_3) (Heller, *B.* 28, 315). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 227—230°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Brompurpurin. — $(NH_4)_2.C_{14}H_4Br_2O_4$. Kleine, rothe, metallglänzende Nadeln.

Dinitropurpuroxanthin $C_{14}H_6N_2O_8 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_4$. *D.* Durch Behandeln von Purpuroxanthin mit kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (Plath). — Hellrothe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 249—250°. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Eisessig. — $NH_4.C_{14}H_5(NO_2)_2O_4$. Hellgelbe, seideglänzende Nadeln. — $Ba.C_{14}H_4(NO_2)_2O_4$. Dunkle, rothe Nadeln.

Ein isomeres(?)Dinitropurpuroxanthin entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Purpuroxanthin Vitriolöl (Plath). Es krystallisirt, aus Eisessig, in stahlblauen Nadeln. Schmelzp.: 249°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure. Liefert ein schön krystallisirtes Barytsalz.

Aminopurpuroxanthin $C_{14}H_7(NH_2)O_4$ siehe Purpurinamid S. 434.

Purpuroxanthinamid, Aminooxyanthrachinon $C_{14}H_9NO_3 = C_{14}H_6(NH_2)(OH)O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Purpuroxanthin wit wässerigem Ammoniak auf 150° (Liebermann, *A.* 183, 217). Man fällt das Produkt mit HCl und reinigt den Niederschlag, vom beigemengten Purporoxanthin. durch wiederholtes Lösen in überschüssigem Barytwasser und Fällen mit Säure. — Braune, grünglänzende Nadeln (aus Alkohol).

Hydropurpuroxanthin $C_{14}H_{10}O_4$. *D.* Man kocht ½ Stunde lang 1 Thl. Purpuroxanthin mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und etwas weifsem Phosphor (Rosenstiehl, *A. ch.* [5] 18, 230). — Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Aether. Löst sich mit brauner Farbe in kaustischen Alkalien; die Lösung oxydirt sich rasch an der Luft und hält dann Purpuroxanthin.

d. 1.4(p-)Dioxyanthrachinon, Chinizarin $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid (Grimm, *B.* 6, 506) oder von p-Chlorphenol und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl (Baeyer, Caro, *B.* 8, 152). $C_6H_4Cl.OH + C_6H_4(CO)_2O = C_{14}H_8O_4 + HCl$. Bei längerem Erhitzen von Purpurin auf 300° (Schunck, Roemer, *B.* 10, 554). Der Dimethyläther entsteht bei kurzem Erhitzen auf 100° von 2,5-Dimethoxy-o-Benzoylbenzoësäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Vitriolöl (Lagodzinski, *B.* 28, 117). Man verseift den Dimethyläther durch einstündiges Erwärmen mit Vitriolöl auf 100°. — *D.* Man erhitzt 1 Mol. Hydrochinon mit 2 Mol. Phtalsäureanhydrid und der 10fachen Menge reiner konc. H_2SO_4 2 Stunden lang auf 170—200°, giefst dann das Gemisch in kaltes Wasser, wäscht den Niederschlag mit heifsem Wasser und kocht ihn wiederholt mit Eisessig aus (Klimont, *Dissert.*; vgl. Liebermann, *A.* 212, 11). — Gelbrothe Blättchen (aus Aether); tiefrothe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 192—193°. Sublimirt, unter teilweiser Verkohlung, in Nadeln; das sublimirte Chinizarin schmilzt bei 194—195°. Leicht löslich Benzol. Löslich in Vitriolöl mit carminrother Farbe. Die Lösungen in Aether und Vitriolöl sind ausgezeichnet durch eine grüngelbe Fluorescenz. Löst sich in Alkalien mit blauer Farbe; das Barytsalz ist blauviolett. Wird, aus der Lösung in Kali, durch CO_2 gefällt (Unterschied und Trennung von Alizarin) (Schunck, Roemer, *B.* 10, 555). Liefert, beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure auf 140°, Purpurin und, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Wird von rothem Blutlaugensalz + Natron zu Phtalsäure oxydirt (Dralle, *B.* 17, 376). Liefert mit rauch. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{14}H_6SO_8$, die sich in kochender Natronlauge löst unter Bildung von Chinializarin $C_{14}H_8O_6$ (Klimont, *Dissert.*) Giebt, beim Kochen mit schwacher Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Chinizarinhydrür $C_{14}H_{10}O_4$; bei weiterer Einwirkung von HJ entstehen Chinizarol $C_{14}H_{12}O_3$ und endlich Oxyhydroanthranol $C_{14}H_{12}O_2$ (s. Bd. II, S. 1111). Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Oxychrysazin $C_{14}H_8O_5$ über. Färbt gebeizte Zeuge; wahrscheinlich aber infolge von spurenweise anhaftendem Purpurin (Liebermann). — Absorptionsspektra der Lösungen von Chinizarin: Kundt, *B.* 6, 511. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2330.

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_6O_4(CH_3)_2$. Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 143° (Lagodzinski).

Aethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = OH.C_{14}H_6O_2.OC_2H_5$. Karminrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151° (Liebermann, Jellinek, *B.* 21, 1168). Ziemlich schwer löslich in Alkalien. Löslich in Baryt (Trennung von Chinizarin). Absorptionsspektrum: Krüss, *Ph. Ch.* 18, 561.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_2(OC_2H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 176 177° (L., J.).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbe Säulchen. Schmelzp.: 200° (Liebermann, Giesel, *B.* 8, 1647).

Chinizarinsulfonsäure $C_{14}H_8SO_7 = (OH)_2.C_{14}H_5O_2.SO_3H$. *B.* Wurde bei einer Darstellung von Chinizarin, aus Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid, als Nebenprodukt erhalten (Liebermann). Sie entsteht nicht aus Chinizarin und H_2SO_4, also wahrscheinlich aus Hydrochinonsulfonsäure und Phtalsäureanhydrid. — $Na.C_{14}H_7SO_7$. Orangefarbene Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzlösungen und in Alkohol. Die wässerige Lösung färbt sich, auf Zusatz von Alkali, tiefblau; sie giebt mit Barythydrat und Bleiessig gefärbte Niederschläge. Färbt nicht Beizen.

e. 1,5-Dioxyanthrachinon, Anthrarufin $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H_3.OH$. *B.* Entsteht, neben zwei isomeren Dioxyanthrachinonen, beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit

Schwefelsäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 1176). Beim Schmelzen von 1,5-Anthrachinondisulfonsäure mit Kali (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1289). Das Diacetat entsteht beim Kochen des Acetates von β-Dioxyanthracen $OH.C_6H_3(C_2H_2).C_6H_3(OH)$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1616). Beim Behandeln von 1,5-Diaminoanthrachinon mit salpetriger Säure (ROEMER, *B.* 16, 369). Beim Behandeln des Farbstoffes $C_{28}H_{18}N_4O_7$ (aus 1,5-Dinitroanthrachinon und Vitriolöl S. 412) mit salpetriger Säure und Alkohol (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 896). — *D.* Man löst 1,5-Diaminoanthrachinon in überschüssigem Vitriolöl, setzt das 2—3fache Volumen Wasser hinzu und dann, unter Abkühlen, Kaliumnitritlösung, bis freie salpetrige Säure auftritt. Man kocht hierauf einige Stunden lang, bis sich keine gelben Flocken mehr ausscheiden. Den Niederschlag löst man in Kalilauge, fällt die filtrirte Lösung mit HCl, kocht den Niederschlag mit Barytwasser und zerlegt das unlösliche Barytsalz durch HCl (ROEMER). — Gezahnte, hellgelbe Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 280°. Sublimirt leicht in hellgelben, glänzenden, gezackten Blättern (Unterschied von Anthraflavinsäure). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig und Alkohol, ziemlich reichlich löslich in Benzol, weniger in CS_2 und Aether. Fast unlöslich in Ammoniak, Barytwasser und Soda, leicht löslich in Kalilauge mit rothvioletter Farbe. Das Calcium- und Baryumsalz sind carmoisinroth, unlöslich. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe und kermesfarbener Fluorescenz; selbst die verdünntesten Lösungen (1:10 000 000) sind noch deutlich karmoisinroth gefärbt und zeigen zwei starke Absorptionsbänder und ein drittes, schwächeres. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxyanthrarufin $C_{14}H_8O_5$. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Konstitution des Anthrarufins. Die 1,5-Anthrachinondisulfonsäure giebt, bei längerem Schmelzen mit Kali, Salicylsäure und m-Oxybenzoësäure, indem das zunächst gebildete Anthrarufin in diese beiden Säuren zerfällt. Die Bildung dieser Säuren kann aber nur aus einem Dioxyanthrachinon abgeleitet werden, in welchem die HO-Gruppen an den Stellen 1 und 5 sich befinden (LIEBERMANN, *B.* 12, 1293).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 244—245° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 1178; LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1616). Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Löst sich in Vitriolöl mit derselben karminrothen Farbe, wie das freie Anthrarufin; die Lösung zeigt dieselben Absorptionsstreifen.

Tetranitroanthrarufin $C_{14}H_4N_4O_{12} = C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *D.* Durch Kochen von Anthrarufin mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *B.* 12, 188). — Sehr kleine, gelbe Blättchen (aus rauchender Salpetersäure). — $Na_2.C_{14}H_2N_4O_{12} + 4H_2O$. Dunkelgrüne, kantharidenglänzende Nadeln. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Braune, metallglänzende, schwer lösliche, mikroskopische Säulen. — $Mg.\bar{A} + 6H_2O$. Grüne, metallglänzende, schwer lösliche Nadeln.

f. 1,6(?)-Dioxyanthrachinon, Chrysazin $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H_3.OH$. *B.* Beim Behandeln von Hydrochrysamid $C_{14}H_2(NH_2)_4(OH)_2O_2$ mit salpetriger Säure und Alkohol (LIEBERMANN, *A.* 183, 184). Beim Schmelzen von χ-Anthrachinondisulfonsäure mit Kali (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1289). Das Diacetat entsteht bei der Oxydation von Chrysazoldiacetat $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$ mit CrO_3 und Essigsäure (LIEBERMANN, *B.* 12, 186). — Rothbraune, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 191°. Mäfsig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig. Unlöslich in NH_3 und Alkalicarbonaten, in der Kälte; leicht löslich in kaustischen Alkalien mit gelbrother Farbe. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung: *B.* 19, 2330. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxychrysazin, und bei lange andauerndem Schmelzen Salicylsäure und m-Oxybenzoësäure. Geht, beim Digeriren mit rauchender Salpetersäure, in Chrysamminsäure über, liefert aber mit HNO_3 keine Phtalsäure. Giebt, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Das Calcium- und Baryumsalz sind roth, unlöslich. — Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Gelbe, benzoësäureähnliche Blättchen (aus Alkohol). Sublimirbar. Schmelzp.: 227—232° (LIEBERMANN, *B.* 12, 186). Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure.

Tetranitrochrysazin, Chrysamminsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë (SCHUNCK, *A.* 39, 5). Beim Erwärmen von Chrysazin mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 193). — *D.* In 6 Thle. kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) trägt man allmählich 2 Thle. zerkleinerte Socotrina-Aloë (nach TILDEN [*J.* 1872, 481] besser Barbados-Aloë) ein. Man digerirt 10 Stunden lang, destillirt die Hälfte der Säure ab, giebt zum Rückstande 3 Thle. Salpetersäure, digerirt 6—7 Stunden lang und destillirt dann die Säure ab. Den Rückstand übergiefst man mit 4 Thln. Wasser und erwärmt das Ungelöste, nach dem Trocknen, 6—8 Stunden lang mit 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45). Die gebildete Chrysamminsäure wird mit heifsem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser blassroth abläuft, dann getrocknet und wieder-

um mit 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) erwärmt. Man wäscht hierauf mit heifsem Wasser und stellt, durch Kochen mit Kalk, das Calciumsalz dar, welches man aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt und dann durch HNO_3 zerlegt. In den Waschwässern und Filtraten von der Darstellung der Chrysamminsäure ist viel Aloëtinsäure enthalten, welche, durch erneute Behandlung mit Salpetersäure, in Chrysamminsäure umgewandelt werden kann (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* 142, 86). — Grofse, goldglänzende Blättchen; monokline Prismen (aus rauchender Salpetersäure) (HIRSCHWALD, *A.* 183, 196). Optische Eigenschaften der Chrysamminsäurekrystalle: HIRSCHWALD. Schmeckt bitter. Kaum löslich in kochendem Wasser; löslich in Alkohol und Aether. Verpufft bei raschem Erhitzen. Wird, beim Kochen mit rauchender Salpetersäure, langsam in Pikrinsäure umgewandelt. Reduktionsmittel bewirken die Bildung von Tetraminochrysazin. Mit KCN entsteht Chrysocyamminsäure. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Chryiodin $C_{28}H_8N_3O_{14}$ (?); mit Kali Chrysatinsäure. Beim Kochen mit NH_3 wird Chrysammidsäure gebildet. Kräftige, zweibasische Säure; die Salze sind alle gefärbt, haben einen grünen Metallglanz und sind sehr wenig löslich in Wasser. Sie verpuffen heftig beim Erhitzen. Verbindet sich mit 2 Mol. Kohlenwasserstoffen (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1863).

Salze: SCHUNCK, *A.* 39, 21; MULDER, *J.* 1847/48, 541; LIEBERMANN, *A.* 183, 198. — $Na_2.C_{14}H_2N_4O_{12} + 3H_2O$ (M.). — $K_2.\bar{A}$. Grünlich metallglänzende, mikroskopische Krystalle. In kaltem Wasser äufserst schwer löslich (LIEBERMANN, *A.* 183, 198; *B.* 12, 187). Optische Eigenschaften: BREWSTER, *P.* 69, 552; HAIDINGER, *J.* 1850, 164; HIRSCHWALD, *A.* 183, 198. — $Mg.\bar{A} + 5H_2O$. Sehr dünne, rothgoldglänzende Blättchen (L.). — $Ca.\bar{A}$ (bei 120°). Goldglänzende Nadeln; löslich in Alkohol (L.). — $Ba.\bar{A}$ (bei 160°). Goldglänzende Nadeln; löslich in Alkohol (L.). Hält bei 110° $2H_2O$ (M.). — $Pb.\bar{A} + 5H_2O$. — $Pb.\bar{A} + Pb(OH)_2$ (M.). — $Mn.\bar{A} + 5H_2O$ (M.). — $Cu.\bar{A} + 4H_2O$ (M.). Prismatische Krystalle, ziemlich löslich in Alkohol (STENHOUSE, MÜLLER).

Diäthyläther $C_{18}H_{12}N_4O_{12} = C_{14}H_2N_4O_{12}(C_2H_5)_2$. *D.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (STENHOUSE, *A.* 143, 368). — Blassrothe Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in CS_2, sehr wenig löslich in Aether, mäfsig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Dibenzoat $C_{28}H_{12}N_4O_{14} = C_{14}H_2N_4O_{12}(C_7H_5O)_2$. *D.* Aus Chrysamminsäure und Benzoylchlorid (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* 142, 90). — Gelbe Prismen; fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Chryiodin $C_{28}H_8N_3O_{14}$ (?). *B.* Beim Kochen von Chrysamminsäure mit Vitriolöl (MULDER, *A.* 72, 289). — Dunkelviolett. Löst sich in verdünnter Kalilauge mit violetter Farbe und wird daraus, durch Säuren, als violette Gallerte gefällt. Liefert, beim Behandeln mit NH_3, zwei blaue Körper, von denen der eine in Wasser unlöslich, der andere (in ammoniakalischem Wasser) löslich ist.

Chrysatinsäure $C_{24}H_{20}N_6O_{19}$ (?). *B.* Beim Kochen von Chrysamminsäure mit Kalilauge (MULDER, *A.* 72, 289). Die Lösung wird, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, durch Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Die freie Säure ist in Wasser und verdünnten Mineralsäuren löslich. Die Salze der Erden sind in Wasser löslich, das Blei- und Silbersalz darin unlöslich. — SCHUNCK (*A.* 65, 240) giebt der Chrysatinsäure die Formel $C_{12}H_{10}N_4O_9$. — $Ba.C_{12}H_8N_4O_9$. — $Pb_4.C_{24}H_{12}N_6O_{19}$ (?).

Chrysocyamminsäure $C_{18}H_6N_6O_{12} + 3H_2O$. *B.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Eintragen von 1 Thl. Chrysamminsäure in eine 60° warme Lösung von 2 Thln. Cyankalium in 12—15 Thln. Wasser (FINCKH, *A.* 134, 229). $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4 + 4H_2O + 6CNH = C_{18}H_6N_6O_{12} + 2CO_2 + 4NH_3$. — Die freie Säure ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. Sie verpufft beim Erhitzen. Zweibasische Säure. Die Salze sind dunkelrothe, krystallinische Niederschläge; sie verpuffen, beim Erhitzen, wie Schiefspulver. — $(NH_4)_2.C_{18}H_4N_6O_{12} + 3H_2O$. Dunkelgrüne Nadeln; in Wasser schwerer löslich als das Kalisalz. — $K_2.\bar{A} + 3H_2O$. Dunkelroth, krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und daraus durch K_2CO_3 fällbar. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Dunkler, krystallinischer Niederschlag; etwas löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}$ (bei 120°). — $Ag_2.\bar{A}$ (bei 120°). Rothbrauner Niederschlag; nimmt beim Trocknen Messingglanz an.

Tetranitroaminooxyanthrachinon, Chrysammidsäure $C_{14}H_5N_5O_{11} = C_{14}H_2(NO_2)_4(NH_2)(OH).O_2$. *B.* Das Ammoniaksalz entsteht beim Kochen von Chrysamminsäure mit Ammoniak (SCHUNCK, *A.* 65, 236; vgl. MULDER, *J.* 1847/48, 541; GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 310). $C_{14}H_4N_4O_{12} + 2NH_3 = C_{14}H_4N_5O_{11}.NH_4 + H_2O$. — Dunkel olivengrüne Nadeln. Löst sich in Wasser mit dunkler Purpurfarbe. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, zerfällt aber, beim Kochen mit Salpetersäure oder beim Erwärmen mit Vitriolöl, in NH_3 und Chrysamminsäure. Die Salze gleichen sehr denen der Chrysamminsäure; sie detoniren heftig beim Erhitzen. — Das Kaliumsalz bildet kleine Nadeln mit

grünem Metallglanz. — Das Baryumsalz ist ein dunkelrother, krystallinischer, pulveriger Niederschlag. — $Pb.C_{14}H_3N_5O_{11}$ (MULDER).

Tetraminochrysazin, Hydrochrysamid $C_{14}H_{12}N_4O_4 = C_{14}H_4(NH_2)_4O_4$. *B.* Bei der Reduktion von Chrysamminsäure mit Schwefelkalium, Zinnchlorür (SCHUNCK, *A.* 65, 242), HJ, Natriumamalgam oder Zn und HCl (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* 142, 91). — *D.* Man löst 30 g chrysamminsaures Kalium in 1 l einer wässerigen Lösung (spec. Gew. = 1,05—1,06) von NaHS und kocht, bis die Lösung blau geworden ist. Das beim Erkalten auskrystallisirte Hydrochrysamid wäscht man nacheinander mit Wasser, Essigsäure und CS_2 (LIEBERMANN, *A.* 183, 182). — Blauschwarze, kupferroth glänzende Nadeln. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol; löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauer Farbe. Löst sich in Vitriolöl mit braungelber Farbe; fügt man zur Lösung wenig Wasser, so scheiden sich citronengelbe Nadeln, wahrscheinlich von Hydrochrysamidsulfat aus, das aber, durch Wasser u. s. w., sofort in seine Komponenten zerlegt wird. Salpetrige Säure wandelt dies Sulfat in eine Diazoverbindung um, die sich schwer in absolutem Alkohol löst und, beim Kochen mit Alkohol, in Stickstoff, Aldehyd und Chrysazin zerfällt.

g. 1,7(m-)Benzdioxyanthrachinon. *B.* Enteteht, neben Anthraflavinsäure und Anthrarufin, beim Erhitzen auf 210° von (1 Thl.) m-Oxybenzoësäure mit (5 Thln.) Schwefelsäure (von 90%) (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 1225; ROSENSTIEHL, *Bl.* 29, 401; *B.* 9, 946; OFFERMANN, *A.* 280, 8). Entsteht, neben Isochrysazin, beim Behandeln des Farbstoffes 1a' $C_{28}H_{17}N_3O_9$ (aus 1,5-Dinitroanthrachinon und Vitriolöl) (S. 412) mit salpetriger Säure und Alkohol (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 897). — *D.* Siehe Anthraflavinsäure. Wird durch Auflösen in Benzol von Anthraflavinsäure getrennt (vgl. SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 970). — Krystallisirt, aus wasserhaltigem Alkohol, in wasserfreien Nadeln. Schmelzp.: 291—293°. Sublimirt, unter starker Verkohlung, in gelben, glänzenden Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Löslich in $CHCl_3$, Aether, Benzol, unlöslich in CS_2. Die Lösung in Vitriolöl ist braungelb; Absorptionsspektrum: *B.* 19, 2330. Beim Erhitzen mit Natronkali auf 190° entsteht Anthrapurpurin und bei 300° m-Benztrioxyanthrachinon. Löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, das Calciumsalz unlöslich. Frisch gefälltes m-Benzdioxyanthrachinon löst sich in heifsem Barytwasser mit rothgelber Farbe; beim Erkalten krystallisiren lange, rothe, wasserhaltige Nadeln, die, bei gelindem Erwärmen, wasserfrei werden und dann unlöslich sind. Fast unlöslich in Kalkwasser. Wird (aus alkalischer Lösung) sehr leicht von gelatinöser Thonerde aufgenommen. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Lange, hellgelbe, sehr feine Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 199° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 972).

Aminoisoanthraflavinsäure $C_{14}H_9NO_4$ s. Anthrapurpuramid S. 435.

h. 2,3-Dioxyanthrachinon, Hystazarin. *V.* Der Monomethyläther findet sich, neben anderen Körpern, in der Wurzel von Oldenlandia umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 67, 822). — *B.* Entsteht, neben wenig Alizarin, bei 4—5stündigem Erhitzen auf 140 bis 150° von (5 g) Brenzkatechin mit (6,8 g) Phtalsäureanhydrid und (75 g) Vitriolöl (SCHÖLLER, *B.* 21, 2503). Man giefst in 750 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden, filtrirt, kocht den Filterrückstand mit Wasser aus, löst ihn in Kalilauge und fällt die warme Lösung durch Säure. Der getrocknete Niederschlag wird mit siedendem Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug abgedampft und aus dem Rückstand, durch siedendes Benzol, das Alizarin ausgezogen. Der Dimethyläther entsteht bei kurzem Erhitzen auf 100° von 3,4-Dimethoxy-o-Benzoylbenzoësäure mit Vitriolöl (LAGODZINSKI, *B.* 28, 118). — Orangegelbe, feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 260°. Fast unlöslich in Benzol, äufserst schwer löslich in heifsem Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig. Löst sich in Alkalien mit kornblumenblauer, in Ammoniak mit violetter, in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Die Lösung in verd. Natronlauge hat zwei Absorptionsstreifen im Gelb bei $\lambda = 619,8$ und 587,4; Spektrum: KRÜSS, *Ph. Ch.* 18, 559. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Reducirt, beim Kochen, Silberlösung. Wird von Zinkstaub (und Essigsäure) in das Derivat $C_{14}H_6(C_2H_3O_2)_4$ (s. Bd. II, S. 1119) umgewandelt. Färbt Thonerdebeizen nur sehr schwach roth. — $Ca.C_{14}H_6O_4$. Dunkelvioletter Niederschlag (SCHÖLLER, *B.* 22, 683). — $Ba.C_{14}H_6O_4$ (bei 130°). Dunkelblauer Niederschlag.

Methyläther $C_{15}H_{10}O_4 = C_{14}H_7O_4.CH_3$. Lange, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 232° (PERKIN, HUMMEL). Sublimirt nicht unzersetzt.

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_6O_4(CH_3)_2$. Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig) (LAGODZINSKI). Bei der Reduktion mit Zinkstaub (+ verd. NH_3) entsteht 2,3-Dimethoxyanthracen.

Monoäthyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_7O_3.OC_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem Diäthyläther, beim Kochen von (1 Thl.) Hystazarin mit (1 Thl.) festem Kali, etwas Wasser und C_2H_5J

(SCHÖLLER, *B.* 22, 684). Nach dem Abdestilliren des C_2H_5J bleibt der Diäthyläther ungelöst. Aus der alkalischen Lösung wird, durch HCl, der Monoäthyläther gefällt. — Undeutliche, gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 234—240°. Löst sich, mit rother Farbe, in Alkalien und Erden.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_2(O.C_2H_5)_2$. *B.* S. den Monoäthyläther (SCHÖLLER). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—163°.

Diacetylderivat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$. Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 205—207° (SCHÖLLER, *B.* 21, 2505).

i. 2,6-Dioxyanthrachinon, Anthraflavinsäure. *B.* Beim Schmelzen von 2,6-Anthrachinondisulfonsäure mit Natron (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 379; 11, 970); findet sich daher im künstlichen Alizarin (SCHUNCK, *J.* 1871, 490; PERKIN, *Z.* 1871, 583; LIEBERMANN, *B.* 5, 868). Beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäure (ROSENSTIEHL, *Bl.* 29, 401, 434; vgl. BARTH, SENHOFER, *A.* 170, 100). — *D.* Man erhitzt 4 Stunden lang in einem langhalsigen Kolben ein Gemenge von 40 g m-Oxybenzoësäure, 180 g Vitriolöl und 20 g H_2O auf 190°. Man fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Benzol, wobei Anthraflavinsäure ungelöst bleibt (ROSENSTIEHL). — Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 330°. Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in Blättchen. Unlöslich in Wasser, Benzol, $CHCl_3$, Aether; schwer löslich in Eisessig. 100 Thle. Alkohol (von 95%) lösen bei 10° 1,18 Thle. und bei 17° 1,40 Thle. Anthraflavinsäure (ROSENSTIEHL). Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe; die Lösung zeigt einen breiten Absorptionsstreifen zwischen Blau und Grün (*B.* 19, 2330). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anthracen (SCHUNCK, *B.* 4, 360). Beim Kochen mit Zinkstaub und NH_3 entsteht ein **Körper** $C_{14}H_{10}O_3$ (LIEBERMANN, *B.* 21, 445). Derselbe liefert ein **Triacetylderivat** $C_{14}H_7(C_2H_3O_2)_3$ (Nadeln; Schmelzp.: 165°; die alkoholische Lösung fluorescirt blau). Anthraflavinsäure liefert, beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, das Oxanthranolderivat $C_{14}H_6(OC_2H_3O)_4$. Löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe; das Natriumsalz ist ausgezeichnet durch seine geringe Löslichkeit in Wasser und seine Krystallisationsfähigkeit (Unterschied der Anthraflavinsäure von der Isoanthraflavinsäure). Unlöslich in kaltem Barytwasser; schwer löslich in kaltem Kalkwasser und noch schwerer in heifsem. Die Lösung in heifsem Barytwasser ist braungelb. Das Barytsalz wird durch CO_2 zerlegt. Wird von gelatinöser Thonerde nicht aufgenommen. Färbt nicht gebeizte Zeuge. — $Na_2.C_{14}H_6O_4 + 5H_2O$ (ROSENSTIEHL). — $Ba.C_{14}H_6O_4 + 6^1/_2 H_2O$ (?). Rothbraune Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Barytwasser. Hält bei 100° $1^1/_2 H_2O$ und bei 150° $^1/_2 H_2O$ (PERKIN). Hält bei 150° $1 H_2O$ (SCHUNCK, ROEMER).

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_6O_4(CH_3)_2$. *D.* Durch Erhitzen von Anthraflavinsäure mit Natronlauge, Methyljodid und etwas Holzgeist auf 120° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 383). — Schmelzp.: 247—248°. Absorptionsspektrum: KRÜSS, *Ph. Ch.* 18, 561.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_4(C_2H_5)_2$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 232° (SCHUNCK, ROEMER). Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Absorptionsspektrum: KRÜSS, *Ph. Ch.* 18, 561. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verseift, wohl aber beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 200° (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1799).

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Blassgelbe Krystalle. Schmelzp.: 228—229° (PERKIN, *J.* 1873, 449). Verdampft fast unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol, mäfsig löslich in kochendem Eisessig.

Dibenzoat $C_{28}H_{16}O_6 = C_{14}H_6(C_7H_5O)_2O_4$. Blassgelbe, feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 275° (PERKIN). Fast unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kochendem Eisessig.

Tetrabromanthraflavinsäure $C_{14}H_4Br_4O_4$. *D.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine alkoholische Lösung von Anthraflavinsäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 382). — Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Tetranitroanthraflavinsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *B.* Entsteht, neben einer Trinitrooxybenzoësäure, bei $^1/_2$stündigem Kochen von 1 Thl. Anthraflavinsäure mit 30—40 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (SCHARDINGER, *B.* 8, 1487). SCHARDINGER benutzte zu seinen Versuchen das rohe Einwirkungsprodukt von Schwefelsäure auf m-Oxybenzoësäure (Anthraflavon), welches zum gröfsten Theile aus Anthraflavinsäure besteht. Es ist daher anzunehmen, dass der von SCH. beschriebene Körper wirklich ein Derivat der Anthraflavinsäure und nicht der isomeren Dioxyanthrachinone ist. — Gelbe Nadeln. Explodirt bei 307,6° (kor.), ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser mit rother Farbe. Löst sich in Alkohol und Aether mit rother Farbe. Geht, beim Kochen mit Salpetersäure, in Trinitrooxybenzoësäure über. — Trockene Tetranitroanthraflavinsäure absorbirt Ammoniakgas nach der Formel $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4 + 4NH_3$; beim Stehen über $CaCl_2$ entweicht NH_3, und es hinterbleibt $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4.3NH_3$. Dieses Salz geht bei 100° über

in $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4.2NH_3$. Letztere Verbindung löst sich leicht in Wasser und giebt mit $AgNO_3$ einen bräunlichen Niederschlag $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4.Ag_2$, der aus haarfeinen, seideglänzenden Nädelchen besteht.

k. 2,7-Dioxyanthrachinon, Isoanthraflavinsäure $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H_3.OH + H_2O$. *B.* Entsteht beim Schmelzen von 2,7-Anthrachinondisulfonsäure mit Kali und findet sich daher im rohen Alizarin (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 379). — *D.* Rohes Alizarin wird in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag in kaltem Barytwasser gelöst. Man fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Oder man kocht das rohe Alizarin mit überschüssigem Kalkwasser, fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um (ROEMER, SCHWARZER, *B.* 15, 1041). — Lange, gelbe Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 150°. Schmilzt oberhalb 330°. Sublimirt in glänzenden, gelben Blättchen oder Nadeln. Fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether; in Essigsäure schwerer löslich als in Alkohol. Leicht löslich in kaltem Kalk- oder Barytwasser und ebenso in Alkalien mit tiefrother Farbe. Unterscheidet sich von der Anthraflavinsäure durch die Löslichkeit in kaltem Barytwasser und in kalter, alkoholischer Bleizuckerlösung. Das Baryumsalz wird durch CO_2 zerlegt. Löst sich in heifsem Vitriolöl mit tiefrother Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung: *B.* 19, 2330. Wird, von Zinkstaub und Ammoniak, zu Desoxyisoanthraflavinsäure $C_{14}H_{10}O_3$ (S. 245) reducirt. Beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Oxanthranolderivat $C_{14}H_6(OC_2H_3O)_4$. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_{14}H_6O_4(C_2H_5)_2$. *D.* Wie Anthraflavinsäurediäthyläther. — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193—194° (SCHUNCK, ROEMER). — Absorptionsspektrum: KRÜSS, *Ph. Ch.* 18, 562. Wenig löslich in Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Blassgelbe, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 195° (SCHUNCK, ROEMER). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Essigsäure.

Tetrabromisoanthraflavinsäure $C_{14}H_4Br_4O_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig (SCH., R.).

Tetranitroisoanthraflavinsäure $C_{14}H_4N_4O_{12} = C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$. *D.* Durch allmähliches Eintragen von entwässerter Isoanthraflavinsäure in überschüssige Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (ROEMER, SCHWARZER, *B.* 15, 1045). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus verdünnter Salpetersäure). Schmilzt nicht bei 300°. Fast unlöslich in Benzol, sehr leicht löslich in Aether, schwer in Eisessig und Salpetersäure. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe; die Lösung wird beim Kochen mit Zinkstaub gelb und zuletzt grünlichgelb. — $K_2.C_{14}H_2N_4O_{12} + 2H_2O$. Lange, rubinrothe, seideglänzende Nadeln (charakteristisch). — Das Silbersalz bildet lange, rothbraune Nadeln.

l. Isochrysazin. *B.* Entsteht, neben m-Benzdioxyanthrachinon, beim Behandeln des Farbstoffes [1a] $C_{28}H_{17}N_3O_9$ (aus 1,5-Dinitroanthrachinon und Vitriolöl) (S. 412) mit salpetriger Säure und Alkohol (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 897). Beim Behandeln des Farbstoffes [1b] $C_{28}H_{17}N_3O_{12}$ (aus Dinitroanthrachinon und H_2SO_4) mit salpetriger Säure und Alkohol (LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 897). Wird durch Barytwasser, vom m-Benzdioxyanthrachinon, getrennt. — Tiefrothe Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt, schon bei niedriger Temperatur, in orangerothen Blättchen oder Nadeln, die bei 175—180° schmelzen. Löslich in Kalilauge und Ammoniak mit violettrother, in Vitriolöl mit rothgelber Farbe. Liefert ein unlösliches Barytsalz. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. Graugelbe Nadeln. Schmilzt bei 160—165° (LIFSCHÜTZ).

Aminodioxyanthrachinonsulfonsäure $C_{14}H_9NSO_7 = O_2.C_{14}H_4(NH_2)(OH)_2.SO_3H$. *B.* Das Anhydrid und der Schwefelsäureester dieser Säure entstehen beim Erhitzen von α-Nitroanthrachinonsulfonsäure mit Vitriolöl auf 200° (CLAUS, *B.* 15, 1522; CLAUS, ENGELSING, *B.* 16, 903; LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 902). Die freie Aminodioxyanthrachinonsulfonsäure gewinnt man durch Kochen ihres Anhydrides oder Schwefelsäureesters mit überschüssigen Basen. — Rostrothes Pulver mit grünlichem Metallreflex. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Aeufserst löslich in Wasser, ziemlich löslich in heifsem Alkohol mit tiefrother Farbe und daraus als Krystallmehl sich abscheidend. Die alkoholische Lösung fluorescirt und zeigt zwei charakteristische, breite Absorptionsbänder. Unlöslich in Aether, Benzol u. s. w. Die Lösung in Alkalien ist blauviolett. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die übrigen unlöslich. Die neutralen Salze der Alkalien geben rothe, die basischen (durch CO_2 zerlegbaren) Salze blaue Lösungen.

Anhydrid, Aetheroxyaminoanthrachinonsulfonsäure $C_{28}H_{16}N_2S_2O_{13} = O.[C_{14}H_4(OH,NH_2,SO_3H)O_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Nitroanthrachinonsulfonsäure mit weniger

als 20 Thln. Vitriolöl auf 200° (CLAUS). Man behandelt das Produkt wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol, wobei zunächst nur der Schwefelsäureester ausgezogen wird. — Dunkelvioletter, kaum krystallinischer Niederschlag (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig. Bildet mit Alkalien leicht lösliche Salze, mit Baryt ein ziemlich schwer lösliches. Wird, beim Kochen mit Alkalien, in Aminodioxyanthrachinonsulfonsäure übergeführt.

Schwefelsäureester der Aminodioxyanthrachinonsulfonsäure. *B.* Beim Erhitzen von α-Nitroanthrachinonsulfonsäure mit mehr als 20 Thln. Vitriolöl auf 200° (CLAUS). — Roth, fuchsinähnlich. Löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Basen; das Baryumsalz scheidet, beim Kochen mit Wasser, $BaSO_4$ ab und liefert Aminodioxyanthrachinonsulfonsäure.

Trioxyanthrachinon $C_{14}H_8O_5 = C_{14}H_5(OH)_3O_2$. 14 isomere Formen möglich. Die Trioxyanthrachinone entstehen meist durch Oxydation (Schmelzen mit Kali) der Dioxyanthrachinone. Es sind Farbstoffe, wie das Alizarin; sie färben gebeizte Zeuge.

a. **1.2,3-Trioxyanthrachinon, Anthragallol** $C_6H_4.(CO)_2.C_6H(OH)_3$. *V.* Drei isomere Anthragalloldimethyläther finden sich in der Wurzel von Oldenlandia umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1168; 67, 819). — *B.* Durch 8stündiges Erwärmen auf 70° und zuletzt auf 125° eines Gemenges von 1 Thl. Gallussäure, 2 Thln. Benzoësäure und 20 Thln. Vitriolöl (SEUBERLICH, *B.* 10, 39). $C_7H_6O_5 + C_7H_6O_2 = C_{14}H_8O_5 + 2H_2O$. Das Produkt wird in Wasser gegossen, der Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht und hierauf mit schwach angesäuertem Alkohol ausgezogen. Entsteht auch beim Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit 2 Thln. Phtalsäureanhydrid und 50 Thln. Vitriolöl (SEUBERLICH). $C_6H_3(OH)_3 + C_6H_4(CO)_2O = C_{14}H_8O_5 + H_2O$. — Sublimirt bei 290° in orangerothen Nadeln. Schmelzp.: 310° (CAHN, *B.* 19, 2335). Kaum löslich in Wasser, $CHCl_3$, CS_2; löslich mit braungelber Farbe in Alkohol, Aether und Eisessig. Löslich mit grüner Farbe in Alkalien. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2331. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Alizarin (?). Wird von Zinn und HCl zu Anthragallolhydranthron $C_{14}H_{10}O_4$ (s. u.) reducirt. Beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Oxanthranolderivat $C_{14}H_5(OC_2H_3O)_5$. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen (WOLF, *J.* 1881, 573). Beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak entsteht Anthragallolamid. Färbt Thonerdebeizen braun (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 18, 2148). Anthragallolsulfonsäure: GEORGIEVICS, *M.* 6, 759. — $C_{14}H_5O_5.Pb_2.C_2H_3O_2$. Dunkel violettbrauner Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Anthragallol mit alkoholischer Bleizuckerlösung.

Methyläther $C_{15}H_{10}O_5 = CH_3O.C_{14}H_5O_2(OH)_2$. *B.* Bei 1stündigem Erhitzen des α-Dimethyläthers mit konc. HCl auf 150° (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1171). — Lange, orangerothe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 275°. Löst sich in Kalilauge mit blauer Farbe.

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = (CH_3)_2.C_{14}H_5O_2.OH$. *V.* Zwei isomere Dimethyläther finden sich in der Wurzel von Oldenlandia umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1168). Man extrahirt 1 Thl. der Wurzel mit 10 Thln. wässeriger, schwefliger Säure und kocht den sauren Auszug mit 0,03 Thln. H_2SO_4. Der erhaltene Niederschlag wird getrocknet, mit Toluol ausgekocht und die Toluollösung mit heifser verd. Natronlauge geschüttelt. Aus der alkalischen Lösung entfernt man, durch $BaCl_2$, Alizarin, fällt dann mit HCl und trennt die beiden Methyläther durch Krystallisation aus Alkohol, dann durch Versetzen der konc. alkoholischen Lösung mit NH_3, wodurch zunächst das NH_3-Salz des α-Aethers auskrystallisirt.

a. α-Derivat. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 209° (P., H.). Schwer löslich in Essigsäure und Toluol, unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2.

b. β-Derivat. Lange, dünne, strohgelbe, seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 225—227° (P., H.). Schwer löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Das NH_3- und Ba-Salz sind sehr leicht löslich in verd. Alkohol (Unterschied vom α-Derivat).

c. γ-Derivat. Orangegelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 212—213° (P., H., *Soc.* 67, 824). Leicht löslich in Alkohol, schwer in $CHCl_3$.

Aethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = (OH)_2.C_{14}H_5O_2.OC_2H_5$. a. 2-Aethyläther. *B.* Aus Anthragallol, Kalilauge und C_2H_5J bei 80° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1169). — Kleine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Ziemlich löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

b. 3- oder 1-Aethyläther. *B.* Aus Anthragallolblei und C_2H_5J bei 220° (L., J.). — Rothe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 245°. Schwer löslich in Alkohol und

Aether. Löst sich in NH_3 und Natron mit kornblumenblauer Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Bleizucker dunkelblauschwarz gefärbt (Trennung vom Diäthyläther). Färbt gebeizte Zeuge ähnlich wie Alizarin, nur blauer.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_5 = OH.C_{14}H_5O_2(OC_2H_5)_2$. a. Verbindung. *B.* Aus Anthragallol, Kalilauge und C_2H_5J (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1169). — Braune Nadeln. Schmelzp.: 144°. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

b. Verbindung. *B.* Aus Anthragallolblei und C_2H_5J bei 220° (L., J.). — Citronengelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 198° (L., J.). Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol.

Dimethylätheracetat $C_{18}H_{14}O_6 = (CH_3O)_2.C_{14}H_5O_2.OC_2H_3O$. a. α-Derivat. *B.* Aus α-Anthragalloldimethyläther und Essigsäureanhydrid (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1169). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 213—215°.

b. β-Derivat. Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175° (P., H.).

c. γ-Derivat. Orangefarbene Blättchen. Schmelzp.: 160° (P., H., *Soc.* 67, 824).

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. *D.* Durch Kochen von Anthragallol mit Essigsäureanhydrid (SEUBERLICH). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 181 bis 182° (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1170). Unlöslich in Wasser und in kalter, sehr verdünnter Kalilauge.

Anthragallolamid $C_{14}H_9NO_4 = C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)_2.NH_2$ $(NH_2 = 1)$ (?). *B.* Bei 20—30 Minuten langem Kochen von Anthragallol mit viel überschüssigem Ammoniak (GEORGIEVICS, *M.* 6, 755). Man verdunstet die Lösung zur Trockne und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Alkohol um. — Schwarze, grünglänzende Nadeln oder rothbraunes Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Unlöslich in kaltem Wasser; löslich in Alkalien mit blauer Farbe. Löst sich in Salzsäure mit röthlichgelber Farbe. Liefert, mit Aethylnitrit, das Dioxyanthrachinon 2, 3 (?).

Anthragallolhydranthron $C_{14}H_{10}O_4$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 5 Thln. rauch. HCl in ein kochendes Gemisch aus 1 Thl. Anthragallol, 5 Thln. Zinn und 40 Thln. Eisessig (LIEBERMANN, *B.* 21, 444). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Gelbliche Nadeln. Löst sich in Alkalien; die gelbbraune Lösung wird an der Luft sofort violett. Liefert ein bei 203—205° schmelzendes **Tetracetylderivat** $C_{14}H_6(C_2H_3O_2)_4$.

b. **1, 2, 4-Trioxyanthrachinon, Purpurin** $C_6H_4(CO)_2.C_6H(OH)_3$. *V.* In der Krappwurzel (DEBUS, *A.* 66, 358; 86, 117; WOLF, STRECKER, *A.* 75, 20), wahrscheinlich als Glykosid. Jedenfalls ist das Purpuringlykosid weit unbeständiger, als das Alizaringlykosid (Ruberythrinsäure), denn ersteres wird, schon durch Erwärmen mit wässeriger, schwefliger Säure auf 50—60°, zerlegt (E. KOPP's Verfahren zur Darstellung von Purpurin aus Krapp: *J.* 1861, 938). — *B.* Durch Erhitzen von (1 Thl.) Alizarin (LALANDE, *J.* 1874, 486) oder Chinizarin (BAEYER, CARO, *B.* 8, 152) mit 1 Thl. Braunstein und 8—10 Thln. Schwefelsäure auf 160°. Aus 4-Aminoalizarin und HNO_2 (BRASCH, *B.* 24, 1614). Beim Schmelzen von Alizarinpurpursulfonsäure mit Kali (PERGER, *J. pr.* [2] 18, 176). Beim Erhitzen von Tribromanthrachinon mit Kali auf 200° (DIEHL, *B.* 11, 184). Entsteht in kleiner Menge, neben Chinizarin, beim Erhitzen eines Gemenges von p-Chlorphenol und Phtalsäureanhydrid mit Vitriolöl (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 10, 608). Purpurincarbonsäure $C_{15}H_8O_7$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Purpurin. — *D.* Um Purpurin von beigemengtem Alizarin zu befreien, krystallisirt man es wiederholt aus heifser Alaunlösung um; es ist darin leichter löslich als Alizarin. Endlich krystallisirt man es aus wässerigem Alkohol um (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 551). — Purpurin kann auch dadurch von Alizarin getrennt werden, dass man die Lösung des Gemenges von beiden in Natronlauge mit CO_2 sättigt. Hierbei fällt nur Alizarin nieder (AUERBACH, *B.* 4, 979).

Nachweis von Purpurin. Absorptionsspektrum des Purpurins: H. VOGEL, *B.* 9, 164. Durch die Gegenwart gewisser Basen wird das Spektrum mehrfach modificirt, so namentlich durch Magnesia und Thonerde (Nachweis von Magnesia und Thonerde vermittelst Purpurin: VOGEL; LEPEL, *B.* 9, 1835; 10, 159). Das Absorptionsspektrum einer ammoniakalischen Purpurinlösung ähnelt jenem einer magnesiahaltigen Lösung; setzt man aber etwas Gypslösung hinzu, so tritt das Spektrum des reinen Purpurins scharf hervor (VOGEL, *B.* 10, 157).

Um kleine Mengen Alizarin im Purpurin nachzuweisen, lässt man die Lösung des Purpurins in Natronlauge an der Luft stehen, bis sie farblos geworden und das Purpurin also zerstört ist. Auf erneuten Zusatz von Natron treten dann die Absorptionsstreifen des Purpurins nicht mehr hervor. Man säuert nun die Lösung mit HCl an und schüttelt mit Aether aus; das in Lösung gegangene Alizarin kann dann leicht an seinem Spektrum erkannt werden (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 176).

Lange, orangefarbene Nadeln, die 1 H_2O enthalten (aus wässerigem Alkohol). Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei in kleinen, tiefrothen Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und beginnt bei 150° zu sublimiren. Schmelzp.: 253° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 552); 256° (DIEHL). Löslich in Wasser mit tiefgelber Farbe, die Lösung zeigt keine Absorptionsstreifen. Löslich in Aether und CS_2, leicht löslich in kochendem Benzol oder in siedendem Eisessig. Die Lösungen haben zwei Absorptionsbänder, eins auf der Linie F, das andere nahe bei E. Die Lösung in Vitriolöl zeigt einen dritten Absorptionsstreifen im Gelb. Löslich mit hochrother Farbe in ätzenden und kohlensauren Alkalien; die Lösungen zeigen zwei Bänder im Grün. Fast unlöslich in alkoholischer Natronlösung. Ganz unlöslich in kochendem Kalk- und Barytwasser, damit einen purpurrothen Lack gebend. Löst sich in siedender Alaunlösung mit gelbrother Farbe; die Lösung fluorescirt stark und zeigt dieselben Absorptionsstreifen, wie die alkoholische Lösung. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Purpurins ab. Die in Wasser unlösliche Verbindung der Thonerde mit Purpurin löst sich in überschüssiger Alaunlösung. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Diese Säure entsteht auch beim Stehen einer alkalischen Purpurinlösung am Lichte oder beim Behandeln einer solchen Lösung mit rothem Blutlaugensalz (DRALLE, *B.* 17, 376). Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 305). Geht, bei längerem Erhitzen auf 300°, in Chinizarin $C_{14}H_6(OH)_2O_2$ über (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 554). Geht durch Reduktionsmittel (alkalische Zinnoxydullösung, Natriumamalgam, Phosphor) leicht in Purpuroxanthin $C_{14}H_8O_4$ über. Die anderen Trioxyanthrachinone zeigen nicht eine Reducirbarkeit in dem gleichen Sinne, offenbar weil sie nicht alle drei Hydroxyle in e i n e m Benzolkerne enthalten (ROSENSTIEHL, *B.* 10, 2172). Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge scharlach- bis dunkelroth. — $Pb.C_{14}H_6O_5$. Violetter Niederschlag, löslich in Essigsäure und Kali (DEBUS).

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_5 = C_{14}H_6O_5(C_2H_5)_2$. *D.* Aus dem Kaliumsalz und Aethyljodid bei 150° (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFNER, *J.* 1864, 543). — Roth, krystallinisch In Alkohol wenig löslich.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 192—193° (LIEBERMANN, *A.* 183, 192); 198—200° (SCHUNCK, ROEMER).

Brompurpurin $C_{14}H_7BrO_5$. *B.* Beim Erhitzen von Purpurin mit Brom auf 150 bis 200° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 554). Beim Erwärmen von Dibrompurpuroxanthin $C_{14}H_6Br_2O_4$ mit Vitriolöl auf 200° (PLATH, *B.* 10, 615). Beim Versetzen von, in kochendem Wasser vertheilter, Purpurincarbonsäure $C_{14}H_7O_5(CO_2H)$ mit Brom (LIEBERMANN, PLATH, *B.* 10, 1619). — Tiefrothe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 276° (SCH., R.). Aehnelt sehr dem Purpurin, ist aber in Alkohol und Eisessig schwerer löslich als dieses.

Pseudonitropurpurin $C_{14}H_7NO_7$. *B.* Man rührt Alizarin mit rauchender Salpetersäure zu einem dünnen Brei an (BRASCH, *B.* 24, 1615). Sobald im Gemisch spektroskopisch kein Alizarin mehr nachweisbar ist, giefst man in Eiswasser. Aus Purpurin und rauch. Salpetersäure bei 0° oder aus 4- oder 3-Nitroalizarin und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (BRASCH). — Gelb. Geht, in feuchtem Zustande allmählich, beim Behandeln mit Alkalien oder beim Kochen mit Wasser, sofort in Nitropurpurin über.

Nitropurpurin $C_{14}H_7NO_7 = NO_2.C_{14}H_7O_5$. *B.* Aus Pseudonitropurpurin, beim Lösen in Natron oder beim Kochen mit Wasser (BRASCH, *B.* 24, 1617). — Hochroth. Wird durch rauchende Salpetersäure in Pseudonitropurpurin umgewandelt.

Purpurinamid(1), Purpureïnaminopurpuroxanthin $C_{14}H_9NO_4 = C_6H_4(CO)_2.C_6H(NH_2)(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Purpurin oder Purpurincarbonsäure mit wässerigem Ammoniak auf 150° (STENHOUSE, *A.* 130, 337; LIEBERMANN, *A.* 183, 212). $C_{14}H_8O_5 + NH_3 = C_{14}H_9NO_4 + H_2O$. — Braune, metallgrünglänzende Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in CS_2 und in kalten, verdünnten Säuren; wenig löslich in Aether und in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem Wasser und sehr leicht in Alkohol. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt. Geht, beim Behandeln mit Aethylnitrit, in Purpuroxanthin $C_{14}H_8O_4$ über.

c. 1,2,5(?)-T r i o x y a n t h r a c h i n o n, O x y c h r y s a z i n, O x y a n t h r a r u f i n. *B.* Beim Schmelzen von Chrysazin (LIEBERMANN, *A.* 183, 191), Anthrarufin (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 1179; LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1617), 1,5 oder χ-Anthrachinondisulfonsäure (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* 12, 1289) mit (6 Thln.) Kali. Beim Erhitzen von (1 Thl.) Anthraflavinsäure oder β-Anthrachinondisulfonsäure mit (10 Thln.) Natronkali auf 300° (OFFERMANN, *A.* 280, 16). — Sehr kleine, röthliche Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt in rothen Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Löst sich in stark verdünnter Kalilauge mit violetter Farbe, die auf Zusatz von mehr Kali kornblumenblau wird. Giebt mit Barytwasser einen unlöslichen, blauen Niederschlag. Zeigt, in alkoholischer Alaunlösung, keine Absorptionsstreifen (Unterschied von Purpurin). Die Lösung in Vitriolöl zeigt zwei

verwaschene Absorptionsstreifen im Grün und zwischen Blau und Grün. Färbt gebeizte Zeuge.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. Hellgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 192—193° (LIEBERMANN, *A.* 183, 192); 205° (OFFERMANN).

d. **1,2,6-Trioxyanthrachinon, Flavopurpurin.** *B.* Beim Schmelzen von 2,6-Anthrachinondisulfonsäure (CARO, *B.* 9, 682; SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 679) mit Kali. Zur Reinigung von beigemengter Anthraflavinsäure oder Isoanthraflavinsäure bindet man das Flavopurpurin an Baryt und kocht die Barytsalze mit Wasser aus, oder man fällt die alkoholische Lösung mit Bleizucker, wodurch nur Flavopurpurinblei ausfällt (LIEBERMANN, *B.* 21, 441). — *D.* Käufliches Flavopurpurin (1 Thl.) übergiefst man mit (6 Thln.) Wasser, giebt Kali bis zur alkalischen Lösung hinzu, filtrirt, verdünnt das Filtrat auf 30 Thle. mit Wasser und fällt mit Bleiacetat, bis eine Probe des Filtrates mit Bleiacetat einen Niederschlag giebt, der, nach dem Einleiten von CO_2, nur noch ganz hellledergelb gefärbt ist. Hierdurch fällt zunächst nur Flavopurpurin aus. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser wiederholt ausgekocht, bis das Waschwasser nur mehr hellrosa gefärbt ist, dann abgepresst und mit Alkohol und H_2SO_4 zerlegt. Man verdunstet die alkoholische Lösung, entfernt die erste Krystallisation und krystallisirt die folgenden aus Wasser um (JELLINEK, *B.* 21, 2524). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 330°. Siedep.: 459°(kor.) (RECKLINGHAUSEN, *B.* 26, 1515). Sublimirt in langen, dem Alizarin ähnlichen Nadeln. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol, schwer in Aether. In Kalilauge mit Purpurfarbe löslich; die Lösung zeigt zwei Absorptionsbänder, etwas entfernter vom Roth als beim Alizarin, und einen breiten Streifen im Blau. Löslich in NH_3 und Soda mit gelbrother Farbe; wenig löslich in heifsem Barytwasser mit rothvioletter Farbe. Löst sich in salpetersäurefreiem Vitriolöl mit rothvioletter Farbe, in salpetersäurehaltigem mit rothbrauner Farbe (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 1823); Absorptionsspektrum der Lösung: LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 19, 2331; KRÜSS, *Ph. Ch.* 18, 558. Trägt man rauchende Salzsäure in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Flavopurpurin ein, so entsteht ein Körper $C_{14}H_{10}O_4$ (LIEBERMANN, *B.* 21, 441). Durch Kochen von Flavopurpurin mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man einen in Essigsäure schwer löslichen Körper $C_{14}H_5(C_2H_3O_2)_5$ (Blättchen; Schmelzp.: 239—240°; die alkoholische Lösung fluorescirt blau) und das in Essigsäure leicht lösliche Oxanthranolderivat $C_{14}H_6(C_2H_3O_2)_4$ (Flocken; Schmelzp.: 250—260°) (LIEBERMANN).

Aethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = (OH)_2.C_{14}H_5O_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Flavopurpurin, Kalilauge und C_2H_5J bei 80° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1170). — Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_5 = OH.C_{14}H_5O_2(OC_2H_5)_2$. Lange, haarfeine, röthlichgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 209° (L., J.). Schwer löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Vitriolöl ist blutroth. Absorptionsspektrum: KRÜSS, *Ph. Ch.* 18, 562.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_7 = C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_5$. *D.* Beim Kochen von Flavopurpurin mit Essigsäureanhydrid (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 1822). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 238°. Fängt bei 160° an zu sublimiren (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 13, 42). Sublimirt in feinen, rothgelben Nädelchen. Schwer löslich in Eisessig und noch schwerer in Alkohol. Leicht löslich in Benzol (Unterschied und Trennung von Anthrapurpurin). Wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht zersetzt.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. *D.* Durch Erhitzen von Flavopurpurin mit Essigsäureanhydrid auf 180—200° (SCHUNCK, ROEMER). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 195—196°. In Essigsäure löslicher, als das Diacetat. Wird von Alkalien, erst beim Kochen, verseift.

Diphenylcarbamidflavopurpurin $C_{28}H_{18}N_2O_7 = (NH(C_6H_5).CO_2)_2.C_{14}H_6O_3$. *B.* Aus Flavopurpurin und Phenylcarbonimid bei 165° (TESMER, *B.* 18, 2610). Man kocht das Produkt mit Alkohol, Eisessig und wieder mit Alkohol aus. — Mikroskopische Blättchen. Unlöslich. Löst sich in kochendem Anilin, dabei in Flavopurpurin und Carbanilid zerfallend.

Dibenzoat $C_{28}H_{16}O_7 = C_{14}H_6(C_7H_5O)_2O_5$. *D.* Durch Kochen von Flavopurpurin mit Benzoylchlorid (SCHUNCK, ROEMER). — Kleine, blassgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 208—210°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Tribromflavopurpurin $C_{14}H_5Br_3O_5$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Flavopurpurin (SCHUNCK, ROEMER). — Orangegelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 284°. Schwer löslich in Eisessig. Die Lösung

in Natron hat dieselbe Farbe und zeigt dieselben Absorptionsstreifen, wie eine alkalische Alizarinlösung, aber schwächer.

e. 1,2,7-Trioxyanthrachinon, Anthrapurpurin, Isopurpurin, Oxyisoanthraflavinsäure. *B.* Findet sich im rohen künstlichen Alizarin (AUERBACH, *J.* 1874, 488; PERKIN, *J.* 1873, 450). Entsteht beim Schmelzen von 2,7-Anthrachinondisulfonsäure mit Natron (CARO, *B.* 9, 682; vgl. SCHUNCK, ROEMER, *B.* 9, 679; ROSENSTIEHL, *Bl.* 29, 405). Beim Erhitzen von (1 Thl.) m-Benzdioxyanthrachinon mit (10 Thln.) Natronkali auf 190° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 11, 972; OFFERMANN, *A.* 280, 14). Entsteht, neben etwas Flavopurpurin, beim Schmelzen von α-Dibromanthrachinon mit Kali (PERKIN, *Soc.* 37, 557). — Lange, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 330°. Siedep.: 462° (kor.) (RECKLINGHAUSEN, *B.* 26, 1515). Wenig löslich in kochendem Wasser, schwer in Aether und $CHCl_3$, leicht in kochendem Alkohol, unlöslich in Benzol. Löst sich in reinem Vitriolöl mit rothbrauner, in salpetersäurehaltigem mit rothvioletter Farbe (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 1823); Absorptionsspektrum der Lösung: *B.* 19, 2331. Fängt bei 170° an zu sublimiren (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 13, 42). Sublimirt in derben, rhombischen Krystallen. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe; die Lösung zeigt dieselben zwei Absorptionsbänder wie eine Alizarinlösung. Löst sich schwer in heißem Barytwasser mit violetter Farbe (charakteristisch). Beim Erhitzen mit Natronkali auf 290° entsteht m-Benztrioxyanthrachinon (OFFERMANN, *A.* 280, 25). Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Oxalsäure, aber keine Phtalsäure. Verhalten gegen Reduktionsmittel: ROSENSTIEHL. Durch Kochen von Anthrapurpurin mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Körper $C_{14}H_6(C_2H_3O_2)_4$ (LIEBERMANN, *B.* 21, 443). Beim Behandeln mit Zinkstaub und NH_3 entstehen mikroskopische Nadeln $C_{14}H_6(OH)_4$, deren Tetraacetylderivat $C_{14}H_6(C_2H_3O_2)_4$ in Nadeln krystallisirt und bei 167° schmilzt (LIEBERMANN).

Aethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = (OH)_2.C_{14}H_5O_2.OC_2H_5$. *B.* Aus Anthrapurpurin, Kalilauge und C_2H_5J bei 80° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1170). — Orangerothe, glasglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 265°. Die Lösung in Vitriolöl ist rothviolett.

Diäthyläther $C_{18}H_{16}O_5 = OH.C_{14}H_5O_2(OC_2H_5)_2$. a. Verbindung. *B.* Aus Anthrapurpurin, Kalilauge und C_2H_5J (LIEBERMANN, JELLINEK). — Gelbe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 162°. Löslich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe.

b. Verbindung. *B.* Aus Anthrapurpurinblei und C_2H_5J bei 220° (L., J.). — Gelbe, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Absorptionsspektrum: KRÜS, *Ph. Ch.* 18, 560.

Triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$. Hellgelbe Schuppen. Schmelzp.: 220—222° (PERKIN). Wenig löslich in Alkohol, mäßig löslich in Eisessig.

Tribenzolsulfonat $C_{32}H_{20}S_3O_{11} = C_{14}H_5O_2(SO_3.C_6H_5)_3$. Gelbliche Prismen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 182—186° (GEORGESCU, *Bulet.* 1, 214).

Tribenzoat $C_{35}H_{20}O_8 = C_{14}H_5(C_7H_5O)_3O_5$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 183—185° (PERKIN).

Anthrapurpurinamid, Aminoisoanthraflavinsäure $C_{14}H_9NO_4 = C_{14}H_5(NH_2)(OH)_2O_2$. *B.* Bei nicht sehr hohen Temperaturen verbindet sich Anthrapurpurin mit NH_3 zu einem Körper, welcher, durch Säuren und Alkalien, leicht wieder in Anthrapurpurin zurückverwandelt wird. Erhitzt man aber beide Körper auf 150—180°, so entsteht Anthrapurpurinamid (PERKIN, *J.* 1878, 669). — Schwarzgrüne Krusten (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser; löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe. Ist gegen siedende Kalilauge beständig. Giebt mit Baryt ein in Wasser mit Purpurfarbe lösliches Salz. Wird von Aethylnitrit in Isoanthraflavinsäure übergeführt.

f. Trioxyanthrachinon. *B.* Beim Erhitzen von Tetrabromanthrachinon mit 10 Thln. Natron auf 210° (DIEHL, *B.* 11, 186). — Kleine, hellbraune Nadeln (aus Eisessig). Löst sich mit braunrother Farbe in Alkohol, Eisessig, Vitriolöl, Natron. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Tetraoxyanthrachinon $C_{14}H_8O_6 = C_{14}H_4(OH)_4O_2$. 22 isomere Formen möglich. a. Oxypurpurin. *B.* Beim Erhitzen von Purpurin mit Kali auf 240° (DIEHL, *B.* 11, 185). Aus Purpurin und rauchender Schwefelsäure, wie 1,2,6,9-Tetraoxyanthrachinon aus Alizarin (GATTERMANN, *J. pr.* [2] 43, 251). — Kleine, braunrothe Warzen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 290°. Sublimirt als brauner Anflug. Kaum löslich in Alkohol und Wasser, verhältnissmäßig leicht in Eisessig. Löst sich mit braunrother Farbe in Alkalien. Färbt gebeizte Zeuge schwach. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220°, ein **Acetylderivat**, das oberhalb 240° schmilzt.

b. 1,3,5,7-Anthrachinontetrol, Anthrachryson $(OH)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2.(OH)_2 + 2H_2O$. *B.* Bei der trockenen Destillation von 3,5-Dioxybenzoësäure oder bei einstün-

digem Erhitzen von 1 Thl. dieser Säure mit 4 Thln. Vitriolöl auf 120—140° (BARTH, SENHOFER, *A.* 164, 109). $2C_7H_6O_4 = C_{14}H_8O_6 + 2H_2O$. Beim Erhitzen von β-Resodicarbonsäure $C_8H_6O_6$ mit Vitriolöl (SENHOFER, BRUNNER, *Wiener Akademieber.* [1879], 80). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol) (NOAH, *B.* 19, 754). Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in gelben Blättchen. Schmilzt nicht bei 360°. Unlöslich in Wasser und CS_2, sehr schwer löslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol, leicht in Alkohol und Aceton. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Färbt gebeizte Zeuge schwach (B., S.); wahrscheinlich nur infolge von Beimengungen (LIEBERMANN). — $Ba(C_{14}H_7O_6)_2 + 11H_2O$. *D.* Durch Kochen von Anthrachrysen mit $BaCO_3$ und Wasser. — Dunkelrothe, krystallinische Flocken. Durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von Anthrachrysen mit $BaCl_2$, scheiden sich nach und nach dunkelrothe Nadeln $Ba.C_{14}H_6O_6$ (bei 160°) ab.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{16}O_{10} = C_{14}H_4O_2(C_2H_3O_2)_4$. Nadeln. Schmelzp.: 253° (NOAH, *B.* 19, 755). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in siedendem Eisessig, sehr wenig in kaltem.

c. Rufiopin $(OH)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von je 10 g Opiansäure (oder Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$) mit 250 g Vitriolöl auf 180° (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* 162, 323). $2(CH_3O)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H + 6H_2SO_4 = C_{14}H_8O_6 + 2CO_2 + 4CH_3.HSO_4 + 4H_2O + 2SO_2$. Die erhaltene Lösung wird in Wasser gegossen, der Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Natron und Fällen mit Säuren gereinigt und endlich aus Aether umkrystallisirt. — Gelbrothe Krusten (aus Aether). Sublimirt, unter starker Zersetzung, in orangefarbenen Flocken. Schwer löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$; etwas löslich in kochendem Wasser, mäfsig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig. Die Lösung in Kali ist violettroth. In der braunrothen, ammoniakalischen Lösung erzeugen $CaCl_2$ und $BaCl_2$ violette Niederschläge. Löst sich in Vitriolöl mit violettrother Farbe. Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge braunroth. — $Ca.C_{14}H_6O_6$. — $Ba.C_{14}H_6O_6 + H_2O$.

d. α-Oxyanthragallol $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H(OH)_3$. *B.* Entsteht, neben β-Oxyanthragallol und Rufigallussäure, bei 20stündigem Erhitzen auf 150° gleicher Moleküle m-Oxybenzoësäure und Gallussäure mit der zehnfachen Menge Vitriolöl (NOAH, *A.* 241, 270). Man fällt mit Wasser, kocht den gebildeten Niederschlag mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung zur Trockne und kocht den getrockneten und gepulverten Rückstand wiederholt mit Benzol aus. Hierbei löst sich α-Oxyanthragallol, während β-Oxyanthragallol ungelöst bleibt. — Kleine, gelbe, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt schwer und nicht unzersetzt in orangegelben Nadeln. Schmilzt nicht bei 350°. Fast unlöslich in heifsem Wasser, schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aether, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig. Löst sich in Kalilauge mit smaragdgrüner Farbe. Unlöslich in Barytwasser. Die Lösung in Vitriolöl ist violett und zeigt zwei Absorptionsstreifen zwischen D und F. Färbt gebeizte Zeuge wie Rufigallussäure.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{16}O_{10} = C_{14}H_4O_2(C_2H_3O_2)_4$. Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 207—208° (NOAH). Sehr leicht löslich in Eisessig. Löst sich nicht unzersetzt in Alkohol.

e. β-Oxyanthragallol $OH.C_6H_3(CO)_2.C_6H(OH)_3$. *B.* Siehe α-Oxyanthragallol (NOAH, 241, 271). Das rohe β-Oxyanthragallol wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Kleine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 380°. Sublimirt, sehr schwer und unter theilweiser Zersetzung, in gelben Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und in Barytwasser. Löst sich in Kalilauge mit smaragdgrüner Farbe. Die Lösung in Vitriolöl ist braungelb und zeigt Absorptionsstreifen zwischen E und H, nicht aber zwischen D und E. Färbt gebeizte Zeuge.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{16}O_{10} = C_{14}H_4O_2(C_2H_3O_2)_4$. Citronengelbe, schiefe Tafeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 189° (NOAH). Löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

f. 1,2,5,8-Anthrachinontetrol, Alizarinbordeaux, Chinalizarin $(OH)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. *B.* Siehe den Dimethyläther. Man sättigt die eisessigsaure Lösung des Dimethyläthers mit Salzsäuregas und erhitzt sie dann 3—4 Stunden lang auf 200° (LIEBERMANN, WENSE, *A.* 240, 301). Entsteht auch beim Kochen der Verbindung $C_{14}H_6SO_7$ (dargestellt aus Chinizarin und rauch. Schwefelsäure) mit Natronlauge (KLIMONT, *Dissert.*) — *D.* Man lässt (1 Thl.) Alizarin mit (wenigstens 10 Thln.) rauchender Schwefelsäure (von 70—80% SO_3) 4 Tage lang bei 25—50° stehen, giefst dann auf Eis und löst den aus dem sauren Schwefelsäureester $C_{14}H_6O_4.SO_4$ bestehenden Niederschlag in Natronlauge. Die alkalische Lösung kocht man mit überschüssiger HCl (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 43, 239).

Der erhaltene Niederschlag wird destillirt (GATTERMANN, *J. pr.* [2] 43, 247). — Lange, tiefrothe Nadeln mit grünem Metallglanz. Schmilzt nicht bei 275°. Sublimirt in dunkelrothen Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Die Lösung in Vitriolöl hat dasselbe Absorptionsspektrum wie der Dimethyläther. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Wird von MnO_2 (und Schwefelsäure) zu Pentaoxyanthrachinon oxydirt. Vitriolöl erzeugt bei 200° Hexaoxyanthrachinon. Das Ca- und Ba-Salz ist in Wasser unlöslich. Färbt gebeizte Zeugeähnlich wie Cochenille. — $C_{14}H_6O_4.SO_4$. Glänzende Blättchen (aus Eisessig) (GATTERMANN).

Dimethyläther $C_{16}H_{12}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 130° eines Gemisches aus 10 g Hemipinsäure, 6 g Hydrochinon und 25 g reinem Vitriolöl (LIEBERMANN, WENSE, *A.* 240, 299). Man fällt das Gemisch mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser, dann mit Eisessig und krystallisirt ihn aus Alkohol oder Benzol um. — Braunrothe, mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 225—230°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, etwas weniger in heifsem Alkohol oder in heifsem Benzol. Löst sich in Alkalien mit blauvioletter, in Vitriolöl mit königsblauer Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Kalk oder Barytwasser blau gefärbt. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{16}O_{10} = C_{14}H_4O_2(C_2H_3O_2)_4$. Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 201° (LIEBERMANN, WENSE, *A.* 240, 302).

3-Nitrotetraoxyanthrachinon, Nitroalizarinbordeaux $C_{14}H_7NO_8 = C_{14}H_3(NO_2).O_2.(OH)_4$. *B.* Aus 1 Thl. 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon, gelöst in 10 Thln. Eisessig, und 0,7 Thln. rauch. Salpetersäure (GATTERMANN, *J. pr.* [2] 43, 249; KLIMONT). — Dunkle, metallisch-grünglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol).

Pentaoxyanthrachinon $C_{14}H_8O_7 = C_{14}H_3(OH)_5.O_2$. a. 1,2,5,8-Pentaoxyanthrachinon, Alizarincyanin R. *B.* Aus 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon mit MnO_2 und verd. Schwefelsäure (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 43, 242; GATTERMANN, *J. pr.* [2] 43, 250). — Bronzefarbene Blättchen (aus Nitrobenzol). Destillirt unzersetzt. Die Lösung in Vitriolöl ist blau und fluorescirt roth. Färbt mit Thonerdebeize getränkte Zeuge blau.

Pentaacetylderivat $C_{24}H_{18}O_{12} = C_{14}H_3O_2(O.C_2H_3O)_5$. Blätter (aus Benzol) (GATTERMANN).

b. Dioxyanthragallol. *B.* Entsteht, neben Rufigallussäure und Anthrachryson, bei 10 Minuten langem Erhitzen von gleichen Molekülen Gallussäure und 3,5-Dioxybenzoësäure mit dem zehnfachen Gewicht Vitriolöl auf 160—170° (NOAH, *A.* 241, 273). Man fällt mit Wasser und zieht den Niederschlag mit Alkohol aus. Die in den Alkohol übergegangenen Oxyanthrachinone werden in Acetylderivate übergeführt und diese mit Alkohol behandelt. Hierbei löst sich nur das Acetylderivat des Dioxyanthrogallols; es wird durch kaltes Vitriolöl verseift. — Kleine, rothe Säulen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360°. Sublimirt, unter geringer Verkohlung, in gelbrothen Blättchen. Fast unlöslich in heifsem Wasser und in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn; schwer löslich in Aether und Eisessig, leicht in siedendem Aceton und Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit braunrother Farbe. Löst sich in verd. Natronlauge mit braungelber, in konc. Natronlauge mit grüner Farbe. Färbt gebeizte Zeuge wie Rufigallussäure.

Pentacetylderivat $C_{24}H_{18}O_{12} = C_{14}H_3O_2(C_2H_3O_2)_5$. *B.* Aus Pentaoxyanthrachinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NOAH, *A.* 241, 275). — Hellgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229°. Leicht löslich in heifsem Eisessig und in heifsem Alkohol, fast gar nicht in kaltem.

Hexaoxyanthrachinon $C_{14}H_8O_8 = C_{14}H_2O_2(OH)_6$. a. 1,2,5,8-Hexaoxyanthrachinon. *B.* Aus 1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon und Vitriolöl bei 200° oder aus Anthrachinon und rauchender Schwefelsäure bei 30° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 43, 243; GATTERMANN, *J. pr.* [2] 43, 250). — Dunkelgrüne Krystalle (aus Eisessig).

b. 1,2,3,5,6,7-Hexaoxyanthrachinon, Rufigallussäure $(OH)_3.C_6H.(CO)_2.C_6H(OH)_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Gallussäure (ROBIQUET, *A.* 19, 204) oder Gallussäureäthylester (SCHIFF, *A.* 163, 218) mit Vitriolöl. $2C_7H_6O_5 = C_{14}H_8O_8 + 2H_2O$. — *D.* Man erhitzt 1 Thl. getrockneter Gallussäure mit 5 Thln. Vitriolöl im Wasserbade und giefst die Lösung in Wasser (LOEWE, *Z.* 1870, 128; vgl. WAGNER, *J.* 1860, 288). — Kleine, rothe Krystalle; sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in gelbrothen Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in verd. Kalilauge mit violetter Farbe; färbt sich, beim Uebergiefsen mit konc. Kalilauge, indigblau. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe. Liefert mit Baryt ein unlösliches, blaues Salz. Wird von Salpetersäure zu CO_2 und Oxalsäure oxydirt. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° unverändert (KLOBUKOWSKI, NÖLTING, *B.* 8, 932). Liefert,

beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen (JAFFÉ, *B.* 3, 695). Wandelt sich, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Alizarin um (WIDMAN, *Bl.* 24, 359); ein Gemenge von Sn und HCl oder von Zn und H_2SO_4 ist dagegen ohne Einwirkung. Beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen Krystalle $C_{14}H_3(C_2H_3O_2)_7$, deren alkoholische Lösung blau fluorescirt (LIEBERMANN, *B.* 21, 446). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht ein Körper $C_{14}H_{10}O_7$. Beim Schmelzen mit Kali erhält man ein Biphenylderivat $[C_{12}H_4(OH)_5]_2O$, m-Oxybenzoësäure, γ-Oxyisophtalsäure und in sehr kleinen Mengen Salicylsäure und Oxyterephtalsäure (SCHREDER, *M.* 1, 431). Beim Destilliren über CaO oder BaO scheint Naphtalin gebildet zu werden (KLOBUKOWSKI, *B.* 9, 1257). Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge braun und mit Eisensalz gebeizte Zeuge schwarz. Spektrum der Lösung in Vitriolöl: *A.* 241, 271.

Derivate: KLOBUKOWSKI, *B.* 10, 880.

Tetramethyläther $C_{18}H_{16}O_8 = C_{14}H_4(CH_3)_4O_8$. *B.* Durch Erhitzen von Rufigallussäure mit Kali, CH_3J und Holzgeist auf 130° (K.). — Goldglänzende Blättchen oder lanzettenförmige Nadeln. Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht löslich in Essigäther und Essigsäure.

Triäthyläther $C_{20}H_{20}O_8 = (OH)_3\,C_{14}H_2O_2(OC_2H_5)_3$. *B.* Aus Rufigallussäure, Kalilauge und C_2H_5J bei 80° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* 21, 1171). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist violett. Absorptionsspektrum: KRÜSS, *Ph. Ch.* 18, 560.

Tetraäthyläther $C_{22}H_{24}O_8 = C_{14}H_4(C_2H_5)_4O_8$. Rubinrothe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt etwas über 180° (KLOBUKOWSKI). Ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol, schwer in Aether, leicht in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Essigäther, schwer in kochender, koncentrirter Kalilauge.

Hexaäthyläther $C_{26}H_{32}O_8 = C_{14}H_2(C_2H_5)_6O_8$. *D.* Durch Erhitzen des Tetraäthyläthers mit Kali und Aethyljodid auf 120° (K.). — Orangegelbe Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmilzt bei etwas über 140°. Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol, heifsem Eisessig und in heifsem, verdünntem Alkohol. Unlöslich in Kalilauge.

Hexacetat $C_{26}H_{20}O_{14} = C_{14}H_2(C_2H_3O)_6O_8$. *D.* Durch Kochen von Rufigallussäure mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 170, 83; KLOBUKOWSKI, *B.* 9, 1257; 10, 882). — Gelbe Nadeln.

Monochloracetat $C_{16}H_9ClO_9 = C_{14}H_7(C_2H_2ClO)O_8$. *D.* Durch Kochen von Rufigallussäure mit Chloracetylchlorid $C_2H_2ClO.Cl$ (KLOBUKOWSKI, *B.* 10, 881). — Gelbbraune, mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Alkohol, CS_2, Benzol; schwer löslich in Eisessig. Löslich in Kalilauge mit indigoblauer Farbe.

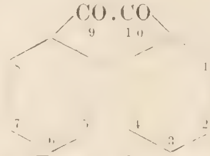
Verbindung $C_{14}H_{10}O_7 = (OH)_3.C_6H\langle{CH_2 \atop CO}\rangle C_6H(OH)_3$. *B.* Beim Kochen von Rufigallussäure mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) und etwas weifsem Phosphor (KLOBUKOWSKI, *B.* 9, 1258). — Gelbes Krystallpulver. Löst sich in keinem Lösungsmittel unzersetzt. Giebt, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Oxalsäure und beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen.

Hexacetat $C_{26}H_{22}O_{13} = C_{14}H_4(C_2H_3O)_6O_7$. Kleine, hellgelbe Nadeln (aus Eisessig) (KLOBUKOWSKI).

Hexaoxydiphenyläther (?) $C_{24}H_{18}O_{11} + 4H_2O = [(OH)_5.C_{12}H_4]_2O + 4H_2O$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Schmelzen von Rufigallussäure mit Kali (MALIN, *A.* 141, 346). — *D.* Man trägt 30 g Rufigallussäure in 180 g geschmolzenen Aetzkalis ein und schmilzt, bis die Masse feinblasig wird und einzusinken beginnt. Man löst die Schmelze in Wasser, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und behandelt den Rückstand mit Wasser, wobei die Verbindung $C_{24}H_{18}O_{11}$ zurückbleibt. Man löst dieselbe in verdünntem Alkohol, fällt aus der Lösung durch Bleiacetat färbende Beimengungen und dann durch mehr Bleiacetat die Verbindung $C_{24}H_{18}O_{11}$. Der Bleiniederschlag wird durch H_2S zerlegt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt (SCHREDER, *M.* 1, 432). — Farblose Nadeln. Bräunt sich, ohne zu schmelzen, bei 230°. Nicht sublimirbar. Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heifsem, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine kornblumenblaue Färbung, die nach 1—2 Minuten in Blaugrün übergeht und dann, auf Zusatz von wenig Soda, lebhaft roth wird. Reducirt beim Erwärmen Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Sehr beständig. Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali oder beim Behandeln mit Zn und H_2SO_4. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Biphenyl.

2. ***Isoanthrachinon, β-Anthrachinon, 1,2-Anthrachinon (?)*** $C_{14}H_8O_2$. *B.* Beim Behandeln von Isoanthracen mit CrO_3 und Essigsäure (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1156).

— Lange, dem Anthrachinon ähnliche Nadeln (aus Alkohol und Essigsäure). Schmelzpunkt: 211—212°. In Vitriolöl löslicher als Anthrachinon. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, eine blaue Masse.

3. ***Phenanthrenchinon*** $\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$ =  . *B.* Bei der Oxydation von Phenanthren $C_{14}H_{10}$ mit Chromsäure (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* 166, 365). — Darstellung im Kleinen. Die Lösung von 1 Thl. Phenanthren in 4—5 Thln. warmem Eisessig wird mit einer heifsen Lösung von 2,2 Thln. CrO_3 in 5—6 Thln. Eisessig versetzt. Nach vollendeter Reaktion kocht man noch einige Zeit, destillirt dann die meiste Essigsäure ab und fällt den Rückstand mit Wasser. Den Niederschlag löst man in $NaHSO_3$, fällt die kalte Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol, Benzol oder Eisessig um (GRAEBE, *A.* 167, 140). — Im Grofsen. In grofsen Schalen erwärmt man ein Gemisch von 900 g Vitriolöl, $1^1/_2$ l Wasser und 300 g $K_2Cr_2O_7$ und fügt 100 g (rohes) Phenanthren hinzu. Nach vollendeter Reaktion erwärmt man, fügt allmählich 300 g $K_2Cr_2O_7$ hinzu und kocht. Dann fällt man mit Wasser, trocknet den gewaschenen Niederschlag, pulverisirt ihn und lässt ihn 24 Stunden lang mit Vitriolöl angerührt stehen. Jetzt giebt man Wasser hinzu, filtrirt, behandelt den Niederschlag mit kalter, sehr verdünnter Natronlauge, wäscht das Ungelöste mit Aether und löst es dann in $NaHSO_3$ (s. oben) (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 38). — Orangefarbene, lange Nadeln. Schmelzp.: 202° (HAYDUCK, *A.* 167, 184); 205° (GRAEBE). Spec. Gew. = 1,4045 (SCHROEDER, *B.* 13, 1071). Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Sublimirt in orangerothen Tafeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Eisessig. Leicht löslich in Vitriolöl mit dunkelgrüner Farbe. Geht, bei der Oxydation mit CrO_3, in Diphensäure $C_{14}H_{10}O_4$ über; ebenso wirkt $KMnO_4$, während eine alkalische Chamäleonlösung Diphenylenglykolsäure $C_{14}H_{10}O_3$ und dann Diphenylenketon $(C_6H_4)_2CO$ liefert (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* 11, 212). Geht, bei längerem Kochen mit Natronlauge, in Diphenylenglykolsäure über. Liefert, beim Einkochen mit starker Kalilauge, Phenanthrenchinhydron und bei mehrtägigem Kochen mit Kali oder Barytlösung Diphenylenglykoläure, Diphenylenketon und Fluorenalkohol $C_{13}H_9(OH)$ (ANSCHÜTZ, SCHULTZ). Löst sich in alkoholischem Kali; schüttelt man die Lösung im Dunkeln, so phosphorescirt sie weifs und hält nach einiger Zeit Diphensäure (LACHOWICZ, *B.* 16, 332). Phenanthrenchinon, über erhitztes Bleioxyd geleitet, wird ziemlich glatt zu Diphenylenketon oxydirt (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* 16, 502). Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, glatt in Biphenyl, CO_2 und Wasserstoff. $C_{14}H_8O_2 + 4NaOH = C_{12}H_{10} + 2Na_2CO_3 + H_2$. Beim Glühen mit Aetzkalk (CaO) treten aber Fluoren $C_{13}H_{10}$ und Diphenylenketon auf (ANSCHÜTZ, SCHULTZ). Wird, beim Glühen mit Zinkstaub, in Phenanthren umgewandelt. Unterscheidet sich vom Anthrachinon durch seine Löslichkeit in Alkalidisulfiten und durch seine leichte Reducirbarkeit (schon durch SO_2 in der Wärme; hierbei entsteht Hydrophenanthrenchinon). Eine Lösung von Phenanthrenchinon in wasserhaltigem Aether scheidet, an der Sonne, bald Hydrophenanthrenchinon ab. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam oder bei 8tägigem Kochen mit alkoholischem Kali, in Diphensäure $C_{14}H_{10}O_4$ über. Beim Kochen mit höchst konc. HJ entsteht Phenanthron $C_{14}H_{10}O$; kocht man aber mit einem Gemisch aus Eisessig, höchst konc. HJ und rothem Phosphor, so resultirt Hydrophenanthrenchinonmonoacetat. Verbindet sich mit Blausäure (s. S. 443). Zinkäthyl verbindet sich mit Phenanthrenchinon; durch Zerlegen des Produktes mit Alkohol entsteht der Körper $C_{16}H_{14}O_2$. Ammoniak verbindet sich, bei höherer Temperatur, in verschiedenen Verhältnissen mit Phenanthrenchinon, unter Wasseraustritt (S. 444). Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 220° entsteht Diphenanthrylenazotid $C_{28}H_{16}N_2$. Verbindet sich mit Aethylendiamin zu 1,4-Dihydrophenanthrapiazin $C_{16}H_{12}N_2$, das sich leicht zu Phenanthrapiazin $C_{16}H_{10}N_2$ oxydirt. Beim Erhitzen mit Methylamin entsteht n-Methyldiphenylenimidazol $C_{16}H_{12}N_2$. Mit Benzylamin entstehen Diphenylen-μ-Phenyloxazol $C_{21}H_{13}NO$ und ein nur in Anilin löslicher Körper $C_{28}H_{17}NO$(?) (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* 67, 46). Phenanthrenchinon liefert mit Harnstoff die Verbindungen $C_{15}H_{10}N_2O_2$ (Schmelzp.: 299°) und $C_{16}H_{12}N_4O_2$ und mit Thioharnstoff die Verbindung $C_{16}H_{12}N_4S_2$ (GRIMALDI, *G.* 25 [1] 79). In Gegenwart von NH_3 verbindet sich Phenanthrenchinon mit mehreren Aldehyden (Furfurol, Bittermandelöl, Cuminaldehyd), unter Abscheidung von Wasser, zu indifferenten krystallisirten Verbindungen. $C_{14}H_8O_2 + C_7H_6O + NH_3 = C_{21}H_{13}NO + 2H_2O$. Mit Salicylaldehyd entsteht aber ein Körper $C_{21}H_{14}N_2O$ (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* 41, 146), mit Aldehydammoniak (ein Gemenge von

Acetaldehyd und NH_3 ist ohne Wirkung) eine amorphe, nicht flüchtige Base, deren Salze amorph sind (JAPP, WILCOCK, *Soc.* 39, 225). Verbindet sich mit Acetaldehyd, im Sonnenlicht, zu Hydrophenanthrenchinonacetat $OH.C_{14}H_8O.C_2H_3O$; ebenso wirken andere Aldehyde. Verbindet sich mit 1,2,4-Triaminobenzol zu der Base $C_{20}H_{13}N_3$. Verbindet sich leicht mit Hydroxylamin zu Isonitrosophenanthrenchinon. Aus Phenanthrenchinon und 2 Mol. Aceton entsteht, in Gegenwart von etwas konc. Kalilauge, Diacetonphenanthrenchinon; wendet man überschüssige Kalilauge an, so wird daneben Dehydroacetonphenanthrenchinon gebildet. Mit Aceton und NH_3 liefert Phenanthrenchinon: Acetonphenanthrenchinonimid, mit (1 Mol.) Aceton allein: Acetonphenanthrenchinon. Mit Acetessigester entsteht, in Gegenwart von Kali (oder NH_3, aber nicht von HCl), Phenanthroxylenacetessigester $C_{18}H_{11}O_4.C_2H_5$. Mit PCl_5 liefert Phenanthren Dichlorphenanthron $C_{14}H_8Cl_2O$ (S. 442). Bei anhaltendem Erhitzen mit $SbCl_5$, zuletzt auf 360°, entsteht Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$, neben wenig Perchlorbenzol (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2871).

Empfindliche Reaktion auf Phenanthrenchinon. Man versetzt 5 ccm einer Lösung von 0,5 g Phenanthrenchinon in 100 ccm Eisessig mit 1 ccm (rohem, thiotolenhaltigem) Toluol und tröpfelt, unter Abkühlen und Schütteln, 4 ccm Vitriolöl hinzu. Nach einigen Minuten giefst man etwas von der blaugrünen Flüssigkeit in Wasser und schüttelt dieses mit Aether. Der Aether färbt sich intensiv rothviolett (Bildung des Farbstoffes $C_{19}H_{12}OS$ s. S. 448) (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 224; V. MEYER, *B.* 16, 1624).

Additionsprodukte: JAPP, TURNER, *Soc.* 57, 5. — $C_{14}H_8O_2.ZnCl_2$. Dunkelbraune Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 300°. Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt. — $2C_{14}H_8O_2.HgCl_2$. Rothe Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 222—223°. — $2C_{14}H_8O_2.Hg(CN)_2$. Rothe Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 222—223°.

$NaHSO_3.C_{14}H_8O_2 + 2H_2O$. *D.* Durch Auflösen von Phenanthrenchinon in einer warmen, konc. Natriumdisulfitlösung (GRAEBE). — Blättchen; sehr leicht, aber unter theilweiser Zersetzung, löslich in kaltem Wasser; reichlich löslich in Alkohol. Wird durch Alkalien und Säuren sofort zerlegt.

Dibromphenanthrenchinon $C_{14}H_6Br_2O_2$. *D.* Durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Brom und etwas Wasser auf 180° (HAYDUCK, *A.* 167, 185). — Gelbe Warzen (aus Eisessig). Schmelzp.: 230°. Schwer löslich in Weingeist und Eisessig, leicht in Xylol.

4-(p-)Nitrophenanthrenchinon $C_{14}H_7(NO_2)O_2$. *D.* Durch Kochen von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 9, 1404). — Goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 257°. Schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Nitrodiphensäure $C_{14}H_9(NO_2)O_4$ (Schmelzp.: 217°). Mit Sn + HCl entsteht erst Aminophenanthrenchinon und dann Diaminohydrophenanthrenchinon.

Drei isomere Nitrophenanthrenchinone entstehen bei der Oxydation von α-, β-, γ-Nitrophenanthren mit CrO_3 und Essigsäure (G. SCHMIDT, *B.* 12, 1156).

α-Nitrophenanthrenchinon krystallisirt in orangegelben Blättchen. Schmelzp.: 215—220°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, leichter in Eisessig.

β-Nitrophenanthrenchinon. Orangegelbe, flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 260—266°.

γ-Nitrophenanthrenchinon. Orangegelbe, lange Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, bei 263°. Aeufserst schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure.

Beim Erwärmen von Chlorphenanthron mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) entsteht ein Nitrophenanthrenchinon, das (aus Salpetersäure) in orangegelben Blättchen krystallisirt (LACHOWICZ, *J. pr.* [2] 28, 172). Schmelzp.: 281—282°. Schwer löslich in Eisessig, leichter in Salpetersäure.

Dinitrophenanthrenchinon $C_{14}H_6N_2O_6 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. a. α-2,7-Dinitrophenanthrenchinon. *B.* Beim Kochen von Phenanthren mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (GRAEBE, *A.* 167, 144). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 290° (SCHULTZ, *A.* 203, 108); 294° (STRASBURGER, *B.* 16, 2346). Sehr schwer löslich in Eisessig und Alkohol. Wird durch stark oxydirende Substanzen in Dinitrodiphensäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_4$ umgewandelt. Liefert, bei der Behandlung mit Schwefelammonium, ein Reduktionsprodukt, aus dem, beim Glühen mit Natronkalk, Diaminofluoren entsteht (SCHULTZ, *B.* 9, 548; 10, 324). Liefert mit Sn + HCl erst Diaminophenanthrenchinon und dann Diaminohydrophenanthrenchinon.

b. β-Dinitrophenanthrenchinon. *B.* Entsteht, neben α-Dinitrophenanthrenchinon, beim Behandeln von Phenanthrenchinon mit Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (SCHULTZ, *A.* 203, 107). Wurde nicht rein erhalten. Unterscheidet sich

vom α-Dinitrophenanthrenchinon durch eine bedeutend gröfsere Löslichkeit. Geht, beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch, in β-Dinitrodiphensäure über.

4-(p-)Aminophenanthrenchinon $C_{14}H_9NO_2 = NH_2.C_{14}H_7O_2$. *B.* Aus 4-Nitrophenanthrenchinon mit Sn und HCl (ANSCHÜTZ, P. MEYER, *B.* 18, 1943). — Schwarzviolette Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 200°. Schwer löslich in heifsem Wasser leichter in Alkohol.

Thiocarbamidophenanthrol $C_{15}H_9NSO = \begin{matrix} C_6H_4.CO \\ C_6H_4.C.N \end{matrix} \rangle C.SH$. *B.* Siehe Carbanilaminophenanthrol (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3242). — Amorphes Pulver.

Carbanilamidophenanthrol $C_{21}H_{14}N_2O = \begin{matrix} C_6H_4.C.O \\ C_6H_4.C.N \end{matrix} \rangle C.NH.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben sehr wenig Thiocarbaminophenanthrol, bei 8stündigem Erhitzen auf 200° von (1 Thl.) Phenanthrenchinonphenylhydrazon mit (2—3 Thln.) CS_2 (JACOBSON, SCHENKE, *B.* 22, 3242). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 192—193°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Eisessig. Alkoholisches Kali erzeugt bei 190—195° Hydrophenanthrenchinon. — Pikrat $C_{21}H_{14}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Schmilzt, unter Dunkelfärbung, bei 235—236°.

Acetylderivat $C_{23}H_{16}N_2O_2 = C_{21}H_{13}N_2O.C_2H_3O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 163—164° (JACOBSON, SCHENKE).

2,7-Diaminophenanthrenchinon $C_{14}H_{10}N_2O_2 = (NH_2)_2.C_{14}H_6O_2$. *B.* Beim Behandeln von 2,7-Dinitrophenanthrenchinon mit Sn und HCl (ANSCHÜTZ, MEYER, *B.* 18, 1944). Bei der Oxydation von Diaminohydrophenanthrenchinon an der Luft oder durch Eisenchlorid, $K_2Cr_2O_7$ u. s. w. (KLEEMANN, WENSE, *B.* 18, 2169). — Schwarzviolette Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 310°.

4-(p-)Oxyphenanthrenchinon, p-Phenanthrolchinon $C_{14}H_8O_3 = OH.C_{14}H_7O_2$. *B* Beim Behandeln von 4-Aminophenanthrenchinon mit HNO_2 (ANSCHÜTZ, P. MEYER, *B.* 18, 1943). — Feine, braunrothe Nadeln. Löst sich in Natronlauge mit gelbgrüner Farbe. — Das **Acetat** $C_{16}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_{14}H_7O_2$ krystallisirt aus Eisessig in rothgelben Nädelchen, die bei 200—210° unter Zersetzung schmelzen.

2,7-Dioxyphenanthrenchinon $C_{14}H_8O_4 = (OH)_2.C_{14}H_6O_2$. *B.* Beim Behandeln von 2,7-Diaminophenanthrenchinon mit HNO_2 (ANSCHÜTZ, MEYER, *B.* 18, 1944). — Schwarzbraune, mikroskopische Nadeln.

Phenanthrenchinondisulfonsäure $C_{14}H_6(HSO_3)_2O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Schwefelsäureanhydrid auf 100° (GRAEBE, *A.* 167, 143). — Giebt, beim Schmelzen mit Kali, keinen dem Alizarin ähnlichen Farbstoff.

Phenanthrenchinhydron $C_{28}H_{18}O_4$. *D.* Man kocht eine schwefligsaure Lösung von Phenanthrenchinon kurze Zeit mit Salzsäure (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 69). — Lange, glänzende, schwarze Nadeln. Schmelzp.: 167—169° (KLINGER, *B.* 19, 1870). Wandelt sich, beim Erwärmen mit Alkohol, in Phenanthrenchinon um.

Phenanthron $C_{14}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_4.CH \\ C_6H_4.C.OH \end{matrix}$ (?). *B.* Bei längerem Erwärmen auf 100 bis 110° einer Lösung von Dichlorphenanthron (s. u.) in Eisessig, unter zeitweiligem Zusatz von Eisenpulver (LACHOWICZ, *J. pr.* [2] 28, 172). Bei kurzem Kochen von Phenanthrenchinon mit höchst konc. HJ (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 63, 770). — Glänzende, braunrothe Täfelchen. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe und wird daraus durch Säuren gefällt. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Isomer mit der Verbindung $C_{14}H_{10}O$ aus der Säure $C_{18}H_{14}O_4$ (s. Bd. II, S. 1906).

Chlorphenanthron $C_{14}H_9ClO = \begin{matrix} C_6H_4.CHCl \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Dichlorphenanthron mit Eisessig und Eisenpulver (LACHOWICZ). Man erwärmt das Gemisch, bis eine schmutziggrüne Lösung resultirt, fällt dann mit Wasser, trocknet den Niederschlag über H_2SO_4 und krystallisirt ihn aus wenig heifsem Eisessig um. — Grofse, gelbliche Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 122—123°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, schwerer in Eisessig. Löst sich unzersetzt in warmer Kalilauge. Wird von alkoholischem Ammoniak, beim Kochen, nicht verändert. Wird von Salpetersäure zu Nitrophenanthrenchinon oxydirt.

Dichlorphenanthron $C_{14}H_8Cl_2O = \begin{matrix} C_6H_4.CCl_2 \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Phenanthrenchinon, gelöst in der dreifachen Menge Benzol, mit (1 Mol.) PCl_5 (LACHOWICZ, *J. pr.* [2] 28, 169; vgl. SCHULTZ, *A.* 196, 10). Man erwärmt, bis das Gemisch grünlich-

braun geworden ist, filtrirt nach einigen Stunden den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Ligroïn, dann mit Alkohol und krystallisirt ihn aus Benzol (oder $CHCl_3$) um. — Rhombische Prismen. Bräunt sich bei 149—150° und schmilzt gegen 165°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Aether, schwer in kaltem Alkohol. Verhält sich gegen Säuren und Alkalien wie Phenanthrenchinon; mit alkoholischem Kali entsteht zunächst Phenanthrenchinon. Wird von Eisessig und Eisenpulver (auch von Zn + HCl) zu Monochlorphenanthron und dann zu Phenanthron reducirt. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) liefert nitrirtes Phenanthrenchinon.

Verbindung $C_{15}H_{10}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C_2O \\ \vdots \quad / \\ C_6H_3.OCH_3 \end{matrix}$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen des Codeïnderivates $C_{18}H_{20}NO_3(C_2H_5).CH_3(OH)$ auf 130° (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* 15, 1487). $C_{18}H_{20}NO_3.C_2H_5.CH_3(OH) = C_{15}H_{10}O_2 + N(CH_3)_3 + CH_4O + C_2H_4 + H_2O$. Bei der Destillation des entsprechenden Methylderivates des Codeïns $C_{18}H_{20}NO_3(CH_3)_2.OH$ (KNORR, *B.* 22, 183; vgl. HESSE, *A.* 222, 233). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 65°. Destillirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, löslich in Ligroïn, leichter in Aether und Alkohol. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Phenanthren. Brom (+ $CHCl_3$) erzeugt das Tetrabromderivat $C_{15}H_6Br_4O_2$.

Bromderivat $C_{15}H_9BrO_2$. *B.* Bei zweitägigem Erhitzen des Bromcodeïnderivates $C_{18}H_{19}BrNO_3.C_2H_5.CH_3(OH)$ auf 100° (GERICHTEN, SCHRÖTER). — Lange Nadeln. Schmelzpunkt: 121—122°. Destillirt unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Tetrabromderivat $C_{15}H_6Br_4O_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{15}H_{10}O_2$ und Brom (+ $CHCl_3$), in der Kälte (GERICHTEN, *B.* 29, 68). — Schmelzp.: 290°. Schwer löslich in heifsem $CHCl_3$, Alkohol, Benzol und Eisessig.

Aethylverbindung $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_7O_2.C_2H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen des Morphinderivates $C_{17}H_{17}(C_2H_5)_2NO_3.CH_3(OH)$ auf dem Wasserbade (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* 15, 2181). $C_{17}H_{17}(C_2H_5)_2NO_3.CH_3(OH) = C_{16}H_{12}O_2 + N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7) + 2H_2O$. Das Produkt wird mit Wasser übergossen und mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung reinigt man durch Schütteln mit verdünnter H_2SO_4, verdunstet dann den Aether und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol um. — Lange, stark glänzende Nadeln. Schmelzp.: 59°; die geschmolzene Substanz zeigt schwachgrüne Fluorescenz. Destillirt fast unzersetzt. Spaltet, beim Erhitzen mit HJ (oder HCl), Aethyljodid (resp. C_2H_5Cl) ab. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz; beim Erwärmen tritt Zersetzung ein, und die Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Phenanthren.

Verbindung $C_{16}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C(OH) \\ \vdots \qquad \| \\ C_6H_4.C(OC_2H_5) \end{matrix}$ (?). *B.* Phenanthrenchinon wirkt unter Gasentwickelung auf (überschüssiges) Zinkäthyl ein, wahrscheinlich unter Bildung der Verbindung $C_{14}H_8O_2.Zn(C_2H_5)_2$. Giebt man Alkohol zu dem Produkte, so scheidet sich das Alkoholat $C_{16}H_{14}O_2.C_2H_6O$ ab (JAPP, *B.* 12, 1306). $C_{14}H_8O_2.Zn(C_2H_5)_2 + H_2O + C_2H_6O = C_{16}H_{14}O_2.C_2H_6O + ZnO + C_2H_6$. — Die Verbindung $C_{16}H_{14}O_2$ gewinnt man durch längeres Stehenlassen des Alkoholates über Vitriolöl im Vakuum (JAPP, *B.* 13, 762). Sie bildet ein bei 80° schmelzendes Pulver, das, an der Luft, in eine klebrige Masse übergeht.

Alkoholat $C_{16}H_{14}O_2.C_2H_6O$. Grofse, rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77° (JAPP). Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in allen anderen Lösungsmitteln. Geht, an der Luft, bald in ein orangegelbes Gummi über. Wird von CrO_3 und Essigsäure glatt in Phenanthrenchinon umgewandelt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Phenanthren. Löst sich leicht in heifser Kalilauge, beim Erkalten scheiden sich flache, glänzende Nadeln eines Kaliumsalzes aus, das durch CO_2 zerlegt wird, unter Abscheidung von $C_{16}H_{14}O_2$.

Acetat $C_{18}H_{16}O_3 = C_{16}H_{13}(C_2H_3O)O_2$. *D.* Durch Kochen des Alkoholates $C_{16}H_{14}O_2.C_2H_6O$ mit Essigsäureanhydrid (JAPP, *B.* 12, 1307). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 103°. Löslich in Alkohol und Ligroïn.

Phenanthrenchinondihydrocyanid $C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_{14}H_8O_2.2HCN = \begin{matrix} C_6H_4.C(OH).CN \\ \vdots \\ C_6H_4.C(OH).CN \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Versetzen von Phenanthrenchinon mit einem grofsen Ueberschuss an wässeriger Blausäure (von 30%) (JAPP, MILLER, *Soc.* 51, 32). Sobald die Ausscheidung der Verbindung erfolgt, wird sofort filtrirt. — Grofse Büschel haarfeiner Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in HCN und Phenanthrenchinon. Lässt sich im trockenen Zustande aufbewahren, zersetzt sich aber bald an feuchter Luft. Wird durch kochendes Wasser völlig zersetzt, lässt sich aber aus heifser verdünnter Salz-

säure umkrystallisiren. Wird, durch rauchende Salzsäure, in die Verbindung $C_{15}H_9NO$ und die Säure $C_{15}H_{11}NO_2$ zerlegt.

Verbindung $C_{15}H_9NO$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Phenanthrenchinondihydrocyanid mit höchst konc. HCl (JAPP, MILLER, *Soc.* 51, 33). $C_{14}H_8O_2.2HCN + H_2O = C_{15}H_9NO + NH_3 + CO_2$. Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus Benzol um, wobei zunächst die Säure $C_{15}H_{11}NO_2$ auskrystallisirt. Kocht man aber den Niederschlag anhaltend mit Sodalösung, so wird die Säure $C_{15}H_{11}NO_2$ zerstört, und aus der filtrirten Lösung fällt HCl den Körper $C_{15}H_9NO$. — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 241°. Sublimirt unzersetzt. Liefert bei der Oxydation (mit CrO_3 und Eisessig) kein Phenanthrenchinon.

Verhält sich wie das Anhydrid einer sehr unbeständigen Säure $C_{15}H_{11}NO_2$, isomer mit der unten beschriebenen. Kocht man den Körper $C_{15}H_9NO$ mit Sodalösung, so erhält man glänzende, dünne, sechseitige Tafeln $Na.C_{15}H_{10}NO_2 + 4H_2O$, aus welchen HCl aber sofort die Verbindung $C_{15}H_9NO$ niederschlägt. — Beim Kochen von $C_{15}H_6NO$ mit $BaCO_3$ und Wasser entsteht das krystallisirte Salz $Ba(C_{15}H_{10}NO_2)_2 + 7H_2O$.

Säure $C_{15}H_{11}NO_2$. *B.* Siehe die Verbindung $C_{15}H_9NO$ (JAPP, MILLER, *Soc.* 51, 34). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 183°. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Phenanthrenchinon oxydirt. Löslich in Soda. Zersetzt sich, beim Kochen mit Sodalösung, unter Entwickelung von NH_3 und Abscheidung eines rothbraunen Niederschlages. Verändert sich nicht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid.

Ammoniakderivate des Phenanthrenchinons (ZINCKE, *B.* 12, 1641; SOMMARUGA, *M.* 1, 146). Leitet man Ammoniakgas in eine warme, alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon, so scheidet sich das Imid $C_{14}H_9NO$ aus. Erhitzt man Phenanthrenchinon mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr, so entstehen die Verbindungen $C_{28}H_{16}N_2$, $C_{28}H_{19}N_3O$ u. a.

Phenanthrenchinonimid $C_{14}H_9NO = C_{14}H_8\langle{O \atop NH}\rangle$ (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 51). Lange, glänzende, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 158—159° (Z.). Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkohol oder koncentrirter Salzsäure, in NH_3 und Phenanthrenchinon. Mit kalten Säuren entstehen rothe Salze, die aber, mit Wasser, sofort Phenanthrenchinon abscheiden. Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid wirken wasserentziehend und erzeugen das

Anhydrid $C_{28}H_{16}N_2O = 2C_{14}H_9NO - H_2O$ (ZINCKE). Kleine, bräunliche Tafeln. Schmelzp.: 247°. Kaum löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer löslich in heifsem Benzol.

Diphenanthrylenazotid $C_{28}H_{16}N_2$. *B.* Die mit Ammoniakgas gesättigte Lösung von 1 Thl. Phenanthrenchinon in 10 Thln. Alkohol wird 36 Stunden lang im Digestor auf 100° erhitzt. Beim Erkalten der Masse scheiden sich Krystalle von Diphenanthrylenazotid und β-$C_{28}H_{19}N_3O$ aus, die man durch Eisessig trennt, in welchem sich nur β-$C_{28}H_{19}N_3O$ löst. In Alkohol gelöst bleiben α-$C_{28}H_{19}N_3O$ und $C_{14}H_{10}N_2$ (SOMMARUGA). Beim Erhitzen von Phenanthren mit Acetamid und Eisessig auf 220° (MASON, *Soc.* 55, 109). Aus Phenanthrenchinon mit Ammoniumformiat bei 240—250° (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 335). Beim Glühen von Tetraphenylazin mit Natronkalk (JAPP, BURTON, *Soc.* 49, 845). $\begin{matrix}C_6H_5.C.N.C.C_6H_5\\ C_6H_5.\ddot{C}.N.\ddot{C}.C_6H_5\end{matrix} = C_{28}H_{16}N_2 + H_4$. — Gelbes, glänzendes Krystallpulver. Grünlich-glänzende Nädelchen (aus Nitrobenzol). Sublimirt unzersetzt in breiten, gelben Nadeln. Schmilzt oberhalb 400° (S.). Unlöslich in Essigsäure, sehr wenig löslich in Aether. Löslich in Nitrobenzol, Anilin und Phenol. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv blauer Farbe. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Zinkstaub. Indifferent.

Diphenanthrenoxytriimid $C_{28}H_{19}N_3O$. a. α-Verbindung. *D.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Diphenanthrylenazotids wird destillirt und der hierbei sich abscheidende harzige Niederschlag mit kaltem Alkohol behandelt. Dadurch gehen ein Harz und Phenanthrendiimid $C_{14}H_{10}N_2$ in Lösung, während α-$C_{28}H_{19}N_3O$ zurückbleibt, das man aus heifsem Alkohol umkrystallisirt (SOMMARUGA). — Kleine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 282°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; wenig löslich in Aceton. Bleibt, beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure, unverändert.

b. β-Verbindung. *D.* Siehe Diphenanthrylenazotid. Die essigsauren Filtrate von der Darstellung des Diphenanthrylenazotids werden abdestillirt, bis die Flüssigkeit zu stofsen anfängt, und diese dann rasch abgekühlt. Es scheiden sich Krystalle von β-$C_{28}H_{19}N_3O$ ab, die man aus Eisessig, unter Zusatz von Zinkstaub, umkrystallisirt (SOMMARUGA). — Farblose, mikroskopische Nadeln. Schmilzt über 300°. Fast unlöslich in kaltem Eisessig und in kochendem Alkohol. Verändert sich nicht beim Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub.

Phenanthrendiimid $C_{14}H_{10}N_2 = C_{14}H_8(NH)_2$ (?). *B.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Diphenanthrenoxytriimids (s. d.) wird abdestillirt und der Rückstand in salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Den Niederschlag löst man in heifsem Benzol und kühlt die Lösung ab, wobei Phenanthrendiimid auskrystallisirt (SOMMARUGA). — Röthliche Flocken. Schmilzt oberhalb 285°. Liefert mit HCl ein in rothen Nadeln krystallisirendes Salz.

N-Methyldiphenylenimidazol $C_{16}H_{12}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C.N(CH_3) \\ C_6H_4.C.N \end{matrix} \!\!>\! CH$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen von 8 g Phenanthrenchinon mit 2,5 g Methylamin und 12 g absol. Alkohol (ZINCKE, *B.* 12, 1643; JAPP, DAVIDSON, *Soc.* 67, 45). Beim Erkalten scheidet sich ein Körper $C_{15}H_{11}NO$ (?) ab. Das Filtrat davon wird mit HCl eingedampft, die wässerige Lösung des Rückstandes durch NH_3 gefällt und der Niederschlag aus Ligroïn umkrystallisirt. — Grofse, glänzende Prismen. Schmelzp.: 188°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{12}N_2.HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Das Nitrat löst sich schwer in Wasser.

Verbindung $C_{17}H_{12}N_2 = \begin{matrix} CH_3.C\ .\ N.C.C_6H_4 \\ CH.N.C.C_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und Propylendiamin (STRACHE, *B.* 21, 2362). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 127—128°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in heifsem Alkohol. Sehr beständig gegen koncentrirte Mineralsäuren. — $(C_{17}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Zersetzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen.

Verbindung $C_{26}H_{17}NO_2$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und Trimethylendiamin $C_3H_6(NH_2)_2$ (STRACHE, *B.* 21, 2366). — Citronengelbes Pulver. Schmilzt nicht bei 250°. Unlöslich in Wasser, in verdünnten Alkalien und Säuren, schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Säuren intensiv violett gefärbt.

Phenanthrenchinondiguanyl $C_{16}H_{14}N_6 = \begin{matrix} C_6H_4.C:N.C(NH).NH_2 \\ C_6H_4.C:N.C(NH).NH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Bei kurzem Kochen der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Phenanthrenchinon mit der wässerigen Lösung von (2 Mol.) Guanidincarbonat (WENSE, *B.* 19, 762). $C_{14}H_8O_2 + 2CH_5N_3 = C_{16}H_{14}N_6 + 2H_2O$. — Krystalle. Reagirt alkalisch; zieht CO_2 an. — $C_{16}H_{14}N_6.2HCl$ (bei 115°). Lange Nadeln.

Phenylnaphtophenanthrazoniumhydrat $C_{30}H_{20}N_2O = C_{14}H_8 \!<\! \begin{matrix} N.C_{10}H_6 \\ N(C_6H_5).OH \end{matrix}$. *B.* Das Nitrat $C_{30}H_{19}N_2O.NO_3$ scheidet sich aus, wenn man gleiche Theile Phenanthrenchinon und 1,2-Phenylnaphtylendiamin $NH_2.C_{10}H_6.NH(C_6H_5)$ kurze Zeit mit Eisessig kocht und dann Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) hinzufügt (WITT, *B.* 20, 1185). — Die freie Base, durch Kochen des Nitrates mit Kali dargestellt, ist mit gelber Farbe in Aether löslich. Die Salze (aufser dem Nitrat) lösen sich in Vitriolöl mit blauer Farbe, die beim Verdünnen, durch violett in rothgelb übergeht. — $C_{30}H_{19}N_2O.NO_3$. Dicke Prismen, mit rothgelben und kantharidengrünen Flächen. Kaum löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Färbt Seide und Wolle lachsroth.

Diäthoxyldiphenylenchinoxalin $C_{24}H_{20}N_2O_2 = (C_2H_5O)_2.C_6H_2 \!<\! \begin{matrix} N.C.C_6H_4 \\ N.C.C_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Aus 2,3-Diaminohydrochinondiäthyläther (gelöst in Eisessig) und Phenanthrenchinon (NIETZKI, RECHBERG, *B.* 23, 1212). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 260°.

Phenanthrenchinonoxim $C_{14}H_9NO_2 = C_{12}H_8 \!<\! \begin{matrix} C:N(OH) \\ CO \end{matrix}$. *B.* Bei einstündigem Kochen von Phenanthrenchinon mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol (GOLDSCHMIDT, *B.* 16, 2178; vgl. AUWERS, V. MEYER, *B.* 22, 1989). — Goldgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in heifsem Weingeist. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Löst sich in kochender Natronlauge mit grüner Farbe. Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_{14}H_8N_2O$. Wird durch Erhitzen, mit einem mit HCl-Gas gesättigten Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid, auf 140° in Diphenimid $C_{12}H_8 \!<\! \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \!>\! NH$ umgewandelt. Ebenso wirkt Acetylchlorid. Mit Vitriolöl entsteht bei 100° Diphenylenketocarbonsäureamid $\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ | \\ C_6H_3.CO.NH_2 \end{matrix}$.

Phenanthrenchinondioxim $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_{14}H_8(N.OH)_2$. *B.* Bei 30stündigem Erwärmen von (10 g) Phenanthrenchinon mit einer alkoholischen Lösung von (14 g) salzsaurem Hydroxylamin (AUWERS, MEYER, *B.* 22, 1991). — Gelbe, mikroskopische Prismen

(aus heifsem Alkohol). Schmilzt, mäfsig rasch erhitzt, unter Bräunung, gegen 202°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in heifsem Alkohol, Aether und Eisessig, mäfsig in CS_2. Löslich in Alkalien und Vitriolöl. Liefert, mit Alkohol bei 150°, das Anhydrid $C_{14}H_8N_2O$.

Diacetylderivat $C_{18}H_{14}N_2O_4 = C_{14}H_8(N.O.C_2H_3O)_2$. *B.* Man übergiefst (3 g) Phenanthrenchinondioxim mit 30 g eines Gemisches aus 4 Thln. Eisessig und 1 Thl. Essigsäureanhydrid und sättigt dann, unter Kühlen, mit Salzsäuregas (AUWERS, MEYER, *B.* 22, 1993). Man filtrirt nach 2 Tagen die ausgeschiedenen Krystalle ab. — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Phenanthrenchinondioximanhydrid $C_{14}H_8N_2O = C_{12}H_8\left\langle\begin{matrix}C:N\\C:N\end{matrix}\right\rangle O$ (?). Beim Erhitzen von Phenanthrenchinonoxim mit dem gleichen Gewicht salzsauren Hydroxylamins, Salzsäure und etwas Alkohol auf 180° (GOLDSCHMIDT). Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° von Phenanthrenchinondioxim mit absol. Alkohol (AUWERS, MEYER, *B.* 22, 1993). — Lange, blassgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 181°. Unlöslich in Natronlauge.

Phenanthrenchinon und Aldehyde. **Phenanthrenbenzalchin** $C_{35}H_{24}O = C_6H_5.CH(C_{14}H_9).OC_{14}H_9$ (?). *B.* Bei 6stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phenanthrenchinon mit $1\frac{1}{2}$ Thln. reinem Benzaldehyd auf 250—270° (JAPP, *Soc.* 37, 661). $2C_{14}H_8O_2 + 6C_7H_6O + H_2O = C_{35}H_{24}O + 5C_7H_6O_2$. Das Produkt wird mit Alkohol ausgekocht, dann aus Steinkohlencumol und zuletzt aus CS_2 umkrystallisirt. — Kleine, rechtwinkelige Tafeln. Schmelzp.: 329,5°. Spurenweise löslich in kochendem Alkohol, etwas mehr in kochendem Eisessig, leichter in kochendem Cumol und CS_2. Sublimirt bei hoher Temperatur unter starker Zersetzung. Sehr beständig. Zerfällt, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, in Benzoësäure und Phenanthrenchinon. Beim Glühen mit Zinkstaub wird nur Phenanthren gebildet. Zinkäthyl wirkt nicht ein, auch Jodwasserstoff mit Phosphor sind bei 200° ohne Wirkung.

Benzenylaminophenanthrol $C_{21}H_{13}NO = C_{14}H_8\left\langle\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Phenanthrenchinon, Benzaldehyd und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 100° (JAPP, *Soc.* 37, 668; JAPP, WILCOCK, *Soc.* 39, 225). $C_{14}H_8O_2 + C_7H_6O + NH_3 = C_{21}H_{13}NO + 2H_2O$. Das Produkt wird mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und aus Benzol umkrystallisirt. — Farblose, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 202°. Fast unzersetzt sublimirbar. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in kochendem Benzol und CS_2. Sehr beständig. Wird von Chromsäuregemisch in Phenanthrenchinon und Benzoësäure zerlegt. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Phenanthren. Zinkäthyl wirkt nicht ein. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali oder beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° tritt theilweise Zerlegung, unter Abscheidung von NH_3 und Benzoësäure, ein.

Cumenylaminophenanthrol $C_{24}H_{19}NO = C_{14}H_8\left\langle\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_4.C_3H_7$. *B.* Aus Cuminaldehyd, Phenanthrenchinon und NH_3 (JAPP, WILCOCK). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 186°. Sehr leicht löslich, in der Kälte, in Aether, CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6 und in kochendem Eisessig; wenig löslich in Alkohol und Ligroïn. Löst sich in kaltem Vitriolöl zu einer gelblichgrün fluorescirenden Flüssigkeit.

Cinnamenyldiphenylenoxyd $C_{23}H_{15}NO = \begin{matrix}C_6H_4.C.O\\C_6H_4.C.N\end{matrix}\Big\rangle C.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol. Phenanthrenchinon mit 1 Mol. Zimmtaldehyd und alkoholischem NH_3 auf 100° (WADSWORTH, *Soc.* 57, 11). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in Benzol und CS_2. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Anhydrosalicyldiaminophenanthren $C_{21}H_{14}N_2O = \begin{matrix}C_6H_4.C.NH\\C_6H_4.C.N\end{matrix}\Big\rangle C.C_6H_4.OH$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Phenanthrenchinon mit (etwas über 1 Mol.) Salicylaldehyd und überschüssigem, koncentrirtem, wässrigem Ammoniak (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* 41, 146). Das Produkt wird erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und aus Fuselöl und hierauf aus Eisessig umkrystallisirt. — Sehr feine Nadeln. Schmilzt, unter Schwärzung, bei 270—276°. Wenig löslich in Alkohol und kochendem Ligroïn, etwas leichter in CS_2 und Benzol, leicht in Fuselöl und Eisessig, sehr leicht in Aether. Löst sich beim Kochen in Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Liefert, bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, Salicylsäure. Wird von konc. HCl bei 100° nicht zersetzt. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht kein Acetylderivat.

Methyläther $C_{22}H_{16}N_2O = C_{21}H_{13}N_2O.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Methoxylbenzenylaminophenanthrol, durch Erhitzen von 1 Thl. Salicylaldehydmethyläther mit 2 Thln. Phenanthrenchinon und überschüssigem, koncentrirtem, wässerigem Ammoniak, im Rohr, auf 100° (JAPP, STREATFEILD). Das Produkt wird mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. In der Mutterlauge bleibt das Methoxylbenzenylaminophenanthrol. — Grofse, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 207—208,5°. Leicht löslich in kochendem Benzol, Fuselöl und Eisessig; unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 200°, in Methylchlorid und Anhydrosalicyldiaminophenanthren.

Benzoat $C_{28}H_{18}N_2O_2 = C_{21}H_{13}N_2O.C_7H_5O$. *B.* Aus Anhydrosalicyldiaminophenanthren und Benzoësäureanhydrid (J., ST.). Das Produkt wird mit wenig heifsem Alkohol ausgezogen und aus Benzol umkrystallisirt. — Kleine Krystalle oder Nadeln. Schmelzp.: 218—220°.

Methoxylbenzenylaminophenanthrol $C_{22}H_{15}NO_2 = \begin{matrix} C_6H_4.CO \\ \vdots \\ C_6H_4.\ddot{C}.N \end{matrix} \!\!>\! C.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Siehe Anhydrosalicyldiaminophenanthrenmethyläther (J., ST.). — Nadeln. Schmelzp.: 144—145,5°. Leicht löslich in heifsem Benzol, Fuselöl und Eisessig; unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit grünlicher Farbe.

Anhydro-p-Oxybenzoyldiaminophenanthren $C_{21}H_{14}N_2O = \begin{matrix} C_6H_4.C.NH \\ \vdots \quad \ddot{} \\ C_6H_4.C.N \end{matrix} \!\!>\! C.C_6H_4.OH$. *B.* Beim Erhitzen von 15 Thln. p-Oxybenzaldehyd mit 27 g Phenanthrenchinon und überschüssigem, koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (JAPP, STREATFEILD). Das Produkt wird durch Erwärmen mit verd. Natronlauge ausgezogen und die Lösung durch CO_2 gefällt. — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 350°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in heifsem Eisessig und Fuselöl. Leicht löslich in verdünnten Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar.

Acetat $C_{23}H_{16}N_2O_2 = C_2H_3O.C_{21}H_{13}N_2O$. *D.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_{21}H_{14}N_2O$ mit Acetylchlorid auf 150° (J., ST.). — Kleine Nadeln (aus Fuselöl). Schmilzt bei 205—210° unter Schwärzung. Sehr leicht löslich in Eisessig.

Phenanthrenchinon und Aceton. **Acetonphenanthrenchinon, Phenanthrenacetonchinon** $C_{17}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4.C(OH).CH_2.CO.CH_3 \\ \vdots \\ C_6H_4.CO \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit überschüssigem Aceton auf 250° (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* 41, 274). $C_{14}H_8O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{14}O_3$. Beim Schütteln von Acetonphenanthrenchinonimid (s. S. 448) mit einer wässerigen Lösung von Oxalsäure (J., ST.; JAPP, MILLER, *B.* 17, 2828). Die nach 2tägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus kaltem Aether umkrystallisirt. — Grofse, dünne Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 89,5—90°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Scheidet beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, und noch leichter durch Alkalien, Phenanthrenchinon ab. Zerfällt bei 190° in Aceton und Phenanthrenchinon. Ammoniak, in die ätherische Lösung geleitet, erzeugt Acetonphenanthrenchinonimid. Beim Erwärmen mit (20 Thln.) Schwefelsäure (von 50%) auf 45° entsteht ein Körper $C_{34}H_{22}O_3$, der (aus Benzol) in Nädelchen krystallisirt und bei 238° schmilzt (WADSWORTH, *Soc.* 59, 105). Acetylchlorid wirkt, in der Kälte, nicht auf Acetonphenanthrenchinon ein; beim Erwärmen wird Phenanthrenchinon abgeschieden. Wird, durch Zinkstaub und Essigsäure, in die Verbindung $C_{17}H_{12}O$ übergeführt. Alkoholisches Kali bewirkt Spaltung in Aceton und die Verbindung $C_{31}H_{22}O_5$ (s. u.); ebenso wirkt Diäthylamin. Mit Aceton und koncentrirter Kalilauge entsteht Diacetonphenanthrenchinon.

Dehydroacetonphenanthrenchinon $C_{17}H_{12}O_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben Diacetonphenanthrenchinon, beim Versetzen eines Gemisches aus 50 g Phenanthrenchinon und 43 g völlig reinem Aceton mit überschüssiger Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (JAPP, MILLER, *B.* 17, 2827). $C_{14}H_8O_2 + C_3H_6O = C_{17}H_{12}O_2 + H_2O$. Das Produkt wird mit Aether gewaschen und die in den Aether übergegangene Verbindung wiederholt aus kochendem Benzol umkrystallisirt. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 195°. Mäfsig löslich in heifsem Benzol oder Alkohol.

Methyldiphenylenfuran $C_{17}H_{12}O = \begin{matrix} C_6H_4.C \quad CH \\ \vdots \quad \ddot{} \quad \ddot{} \\ C_6H_4.C.O.C.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine kalt gehaltene, eisessigsaure Lösung von Acetonphenanthrenchinon (JAPP, MILLER, *B.* 17, 2829). $C_{17}H_{14}O_3 + H_2 = C_{17}H_{12}O + 2H_2O$. Entsteht leichter durch kurzes Erwärmen von Acetonphenanthrenchinon mit rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, KLINGEMANN, *B.* 21, 2933). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. Sublimirt unzersetzt. Fast in jedem Verhältniss löslich in Aether und

$CHCl_3$, leicht löslich in kochendem Alkohol, fast gar nicht in kaltem. Nimmt direkt Brom auf.

Diacetonphenanthrenchinon $C_{20}H_{20}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4.C(OH).CH_2.CO.CH_3 \\ \dot{C}_6H_4.\dot{C}(OH).CH_2.CO.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Acetonphenanthrenchinon, beim Versetzen eines Gemisches aus 50 g Phenanthrenchinon und 43 g reinem Aceton (aus der Verbindung mit $NaHSO_3$ abgeschieden) mit 2 ccm Kalilauge (spec Gew. = 1,27) (JAPP, MILLER, *B.* 17, 2826). $C_{14}H_8O_2 + 2C_3H_6O = C_{20}H_{20}O_4$. Man lässt über Nacht stehen, wäscht dann die zerriebene Masse mit Aether und krystallisirt sie aus Aceton um. Entsteht auch beim Versetzen eines Gemisches aus Acetonphenanthrenchinon und Aceton mit koncentrirter Kalilauge (J., M.). — Schiefe Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 187°. Wenig löslich in Lösungsmitteln. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit Essigsäure. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, das Anhydrid $C_{20}H_{18}O_3$.

Dehydrodiacetonphenanthrenchinon $C_{20}H_{18}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4.C.CH_2.CO.CH_3 \\ \cdot \quad \cdot > O \\ C_6H_4.C.CH_2.CO.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Diacetonphenanthrenchinon mit einer zur Lösung genügenden Menge von Essigsäureanhydrid (JAPP, MILLER, *B.* 17, 2827). Man kühlt rasch ab, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether und krystallisirt sie aus Benzol um. — Prismen. Schmelzp.: 179—191°. Nimmt kein Brom auf.

Acetondiphenanthrenchinon $C_{31}H_{22}O_5$. *B.* Beim Versetzen einer kalten, alkoholischen Lösung von Acetonphenanthrenchinon mit einigen Tropfen einer verdünnten, wässrigen Kalilauge (JAPP, MILLER, *B.* 17, 2829). $2C_{17}H_{14}O_3 = C_{31}H_{22}O_5 + CH_3.CO.CH_3$. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach 24 Stunden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und aus kochendem Benzol umkrystallisirt. — Kleine Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 190°. Sehr wenig löslich in Lösungsmitteln.

Acetonphenanthrenchinonimid $C_{17}H_{15}NO_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C(OH).CH_2.CO.CH_3 \\ \dot{C}_6H_4.\dot{C}:NH \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln eines Gemenges aus 50 g Phenanthrenchinon, 60 g Aceton und 40 ccm koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* 41, 270). $C_{14}H_8O_2 + C_3H_6O + NH_3 = C_{17}H_{15}NO_2 + H_2O$. Beim Einleiten von NH_3 in eine ätherische Lösung von Acetonphenanthrenchinon (J., ST.). — Rhombische Tafeln (aus ammoniakhaltigem Aceton). Bräunt sich bei 120° und schmilzt, unter Zersetzung, gegen 130°. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol. Löst sich leicht in konc. HCl; die Lösung färbt sich rasch grün und scheidet, beim Stehen, einen dunkelindigblauen Niederschlag aus. Giebt man jetzt Wasser hinzu und lässt stehen, so fällt Acetonphenanthrenchinon aus. Auch koncentrirte Oxalsäure und Ameisensäure bewirken Spaltung in Acetonphenanthrenchinon (und NH_3), ohne dass der blaue Körper entsteht. Essigsäure fällt ebenfalls $C_{17}H_{14}O_3$, aber gleichzeitig wird viel Phenanthrenchinon gebildet. Auch mit Essigsäureanhydrid entsteht Phenanthrenchinon.

Phenanthrolchinon $C_6H_4(CO)_2.C_6H_3(OH)$ (ANSCHÜTZ, SIEMIENSKI, *B.* 13, 1180).

Farbstoff $C_{19}H_{12}OS$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von Methylthiophen und Phenanthrenchinon mit Vitriolöl (V. MEYER, *B.* 16, 1624; ODERNHEIMER, *B.* 17, 1338; vgl. LAUBENHEIMER, *B.* 8, 224). $C_{14}H_8O_2 + C_5H_6S = C_{19}H_{12}OS + H_2O$. — *D.* Zu einer Lösung von 1 g Phenanthrenchinon in 160 ccm Eisessig giebt man 3,5 g Methylthiophen (15 procentiges) und dann allmählich und unter Abkühlen 70 ccm Vitriolöl. Man lässt einige Zeit stehen und fällt dann mit Wasser (ODERNHEIMER). — Dunkelblaues Pulver, das beim Reiben Metallglanz annimmt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol u. s. w. mit violettblauer Farbe. Indifferent. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Phenanthren, aber beim Glühen mit $PbCrO_4$ Anthrachinon.

4. ***Isophenanthrenchinon*** $C_{14}H_8O_2$. *B.* Bei der Oxydation des Phenanthrens mit CrO_3 und Essigsäure bildet sich ein öliger Körper, der in den alkoholischen Mutterlaugen, welche beim Umkrystallisiren des Phenanthrenchinons erhalten werden, gelöst bleibt. Durch Aether befreit man dieses Oel von einem Rückhalt an Phenanthrenchinon. Es entspricht dann der Formel $C_{14}H_{10}O_2$ und liefert, beim Erhitzen mit Zinkstaub, eine kleine Menge Phenanthren. Von CrO_3 und Eisessig wird es heftig angegriffen und in Isophenanthrenchinon umgewandelt (HAYDUCK, *A.* 167, 185). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Wenig löslich in Wasser, reichlicher in Alkalien, sehr leicht in heifsem Weingeist.

2. Chinone $C_{15}H_{10}O_2$.

1. ***1-(o) Methylanthrachinon*** $CH_3.C_6H_3(CO)_2.C_6H_4$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methylanthracen mit CrO_3 und Eisessig (BIRUKOW, *B.* 20, 2070). — Kleine Nadeln (aus

verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 166—167°. Aeufserst löslich in Alkohol und Benzol schwerer in Eisessig.

1-Methyl-4-Erythrooxyanthrachinon $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(CH_3).OH$. *B.* Bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 160° von 5 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 2 Thln. p-Kresol und 15 Thln. Vitriolöl (Birukow, *B.* 20, 2069). Man fällt mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser und kocht ihn dann mit verdünntem Alkali aus. Die alkalische Lösung wird durch HCl gefällt. — Dunkelbraune, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 169—170°. Sublimirt ziemlich leicht. Löslich in Natronlauge mit rother Farbe. Unlöslich in kaltem NH_3 oder Soda. Löslich in Vitriolöl mit orangegelber Farbe. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 120° entsteht Erythrooxyanthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_5$. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht 1-Methylanthracen. Das Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl ist fast dasselbe wie jenes des Erythrooxyanthrachinons.

Acetat $C_{17}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.C_{15}H_9O_2$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 179 bis 180° (Birukow).

Oxymethylanthrachinon. *B.* Beim Erhitzen von p-Kresolphtaleïn (s. Bd. II, S. 1987) mit viel Vitriolöl auf 200° oder bei zwietägigem Erhitzen eines Gemisches aus 1 Thl. p-Kresol, 1 Thl. Phtalsäureanhydrid und 20 Thln. Vitriolöl auf 160° und zuletzt auf 200° (Drewsen, *A.* 212, 345). — Sublimirt in röthlichgelben Nadeln. Unlöslich in kaltem, koncentrirtem Ammoniak, löslich in Natronlauge mit violetter Farbe. Bildet mit Barytwasser einen dunkel-röthlich violetten Lack, der schon durch CO_2 zerlegt wird. Identisch mit 1-Methyl-4-Erythrooxanthrachinon (?).

Dioxymethylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_4 = CH_3.C_6H_3(CO)_2.C_6H_2(OH)_2$. a. 5,7-Dioxyderivat. *B.* Entsteht, neben 2-Methyl-6,8-Dioxyanthrachinon, bei 10stündigem Erhitzen auf 110° von 1 Thl. 3,5-Dioxybenzoësäure mit 4 Thln. m-Toluylsäure und 25 Thln. Vitriolöl (Schunck, Marchlewski, *Soc.* 69, 69). Man trennt die beiden isomeren Dioxymethylanthrachinone durch Benzol; das 1-Methylanthrachinonderivat ist darin weniger löslich. — Orangefarbene Nadeln. Beim Erhitzen mit verd. HNO_3 entsteht Hemimellithsäure.

b. 6,8-Dioxyderivat, Methylpurpuroxanthin. *B.* Bei 15stündigem Erhitzen auf 115° von 4 g 3,5-Dioxybenzoësäure mit 15 g o-Toluylsäure und 200 g Vitriolöl (Schunck, Marchlewski, *Soc.* 69, 70). — Orangefarbene Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 246°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das **Diacetylderivat** schmilzt bei 195°.

c. 2,4-Dioxyderivat, Rubiadin $C_6H_4(CO)_2.C_6H(CH_3)(OH)_2$. *B.* Die Lösung von Rubiadinglykosid in Vitriolöl wird, nach 3stündigem Stehen, mit Wasser verdünnt und dann 2 Stunden lang auf 100° erhitzt (Schunck, Marchlewski, *Soc.* 63, 973; 65, 183). $C_{21}H_{20}O_9 + H_2O = C_{15}H_{10}O_4 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt gegen 290°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, Kalkwasser und CS_2. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Bei der Oxydation entsteht Phtalsäure.

Acetylrubiadin $C_{15}H_9O_4.C_2H_3O$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225° (Schunck, Marchlewski, *Soc.* 65, 184).

Trioxymethylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_5$. a. 1-Methylanthrachinontriol(6,7,8), Methylanthragallol $CH_3.C_6H_3(CO)_2.C_6H(OH)_3$. *B.* Bei 12—15stündigem Erhitzen, schliefslich bis auf 130—135°, von 3 Thln. o-Toluylsäure mit 2 Thln. Gallussäure (Cahn, *A.* 234, 283). — Goldgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt in orangerothen, langen Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 297—298°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. Unlöslich in Barytwasser. Verhält sich ganz wie Anthragallol; die Lösung in reiner Schwefelsäure ist roth und zeigt fast dasselbe (nur etwas verschobene) Absorptionsspektrum wie Anthragallol. Die Lösung in Vitriolöl, die eine Spur HNO_3 enthält, ist grün. Löst sich in koncentrirter Kalilauge mit grüner, in verdünnter Kalilauge mit violetter und in heifsem NH_3 mit blauer Farbe. Färbt gebeizte Zeuge wie Anthragallol.

Triacetylderivat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$. Schwefelgelbe, mikroskopische Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 208—210° (Cahn). Leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton, heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol.

b. 2-Methylanthragallol(6,7,8) $CH_3.C_6H_3(CO)_2.C_6H(OH)_3$ und 1-Methylanthragallol(5,6,7) entstehen beim Erhitzen von Gallussäure mit m-Toluylsäure auf 130° (Cahn, *A.* 241, 284). — Das eine Methylanthragallol zeigt schwachen Goldglanz und schmilzt bei 312—313°. Sein **Triacetylderivat** krystallisirt in Nadeln, die bei 188—190° schmelzen. — Das andere Methylanthragallol schmilzt bei 235—240°; sein **Triacetylderivat** bildet kleine Prismen, die bei 217—218° schmelzen. Beide Methylanthragallole verhalten sich ganz wie das 1-Methylanthragallol.

c. **Methyloxyalizarin**, 1-Methylanthrachinontriol (4,5,6 oder 4,7,8) $(OH)_2$. $C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(CH_3).OH$. *B.* Siehe den Dimethyläther (s. u.) (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 240, 304). Man erhitzt den Dimethyläther mit einem Gemisch aus 1 Thl. Eisessig und 3 Thln. rauchender HCl 4—5 Stunden lang auf 170—180°. — Braungelbe Flocken. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Alkalien ist rothviolett; jene in Vitriolöl violett. Barytwasser erzeugt einen blauen, Kalkwasser einen rothvioletten Niederschlag. Färbt gebeizte Zeuge alizarinähnlich.

Dimethyläther $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_2(CH_3).OH$. *B.* Bei 6 stündigem Erhitzen auf 115° von 2 Thln. Hemipinsäure mit 1 Thl. p-Kresol und 5 Thln. Vitriolöl (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 240, 303). — Flocken. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

2. ***2-Methylanthrachinon*** $CH_3.C_6H_3(CO)_2.C_6H_4$. *B.* Man erwärmt eine alkoholische Lösung von 2-Methylanthracen mit roher Salpetersäure, verdampft den meisten Alkohol, fällt dann mit Wasser und reinigt den Niederschlag durch Sublimation (O. FISCHER, *B.* 8, 675). Wird als Nebenprodukt, bei der Darstellung von Anthrachinon im Grofsen, gewonnen (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* 10, 1485; BÖRNSTEIN, *B.* 15, 1820). Das Rohprodukt wird mit wenig kaltem Benzol und dann mit heifsem Benzol extrahirt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt (RÖMER, LINCK, *B.* 16, 695). Bei 10 Minuten langem Erwärmen von p-Toluylphtalylsäure $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Vitriolöl auf 160—180° (GRESLY, *A.* 234, 239). Bei 1 stündigem Erhitzen auf 120—125° von 1 Thl. p-Toluyl-o-Benzoësäure mit 7—8 Thln. Vitriolöl (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 4). — Hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 177° (PERKIN, COPE, *Soc.* 65, 843). Sublimirt in fast weifsen Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Benzol und Eisessig (RÖMER, *B.* 16, 1632), weniger leicht in Aether, sehr schwer in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit blutrother Farbe, die beim Erhitzen violett wird. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, 2-Methylanthracen. Wird beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak offenbar in Methylhydroanthranol $C_{15}H_{13}(OH)$ übergeführt, das aber sehr unbeständig ist und, beim Kochen mit Xylol, zerfällt in Wasser, 2-Methylanthracen und einen in Nadeln krystallisirenden Körper $C_{30}H_{22}O_2$ (?), der bei 217—218° schmilzt. Keim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Oxanthranolderivat $CH_3.C_{14}H_7(OC_2H_3O)_2$.

Dibrommethylanthrachinon $C_{15}H_8Br_2O_2$. *B.* Durch Kochen von Dibrommethylanthracen mit Salpetersäure (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* 11, 1606). — Sehr schwer löslich.

Nitromethylanthrachinon $C_{15}H_9NO_4 = CH_3.C_{14}H_6(NO_2)O_2$. *D.* Zu der Lösung von 2 Thln. 2-Methylanthrachinon in 12—14 Thln. H_2SO_4 fügt man allmählich, und unter Abkühlen, 1 Thl. KNO_3 hinzu. Nach 24 Stunden verdünnt man vorsichtig mit Wasser, kocht den erhaltenen Niederschlag so oft mit Alkohol aus, bis dieser sich nur hellgelb färbt, und krystallisirt das Ungelöste aus Eisessig um (RÖMER, LINK). — Hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 269—270°. Sublimirt in kleinen, fast weifsen Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol, $CHCl_3$, Eisessig und Essigäther, leicht in Nitrobenzol. Löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe; die Lösung wird beim Erwärmen braun und scheidet dann, auf Zusatz von Wasser, einen purpurfarbenen Niederschlag ab, der sich in Alkali mit violettblauer Farbe löst. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert.

Aminomethylanthrachinon $C_{15}H_{11}NO_2 = CH_3.C_{14}H_6(NH_2)O_2$. *D.* Man übergiefst frisch gefälltes Nitromethylanthrachinon nach und nach mit einer verdünnten Lösung von $SnCl_2$ in KHO und erwärmt schliefslich bis nahe zum Kochen. Der erhaltene Niederschlag muss sich völlig in überschüssiger, kalter Salzsäure lösen (RÖMER, LINK). — Lange, glänzende, rothe Nadeln (aus verdünnter HCl). Schmelzp.: 202°. Sublimirt in langen, dunkelrothen Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe. Liefert, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Aminomethylanthranol $C_{15}H_{13}NO$ und, beim Erhitzen mit HJ und Phosphor auf 150°, Aminomethylanthracenhydrür $CH_3.C_{14}H_{10}.NH_2$. — Das salzsaure Salz krystallisirt in fast weifsen Blättchen, welche durch Wasser zerlegt werden.

Acetylderivat $C_{17}H_{13}NO_3 = CH_3.C_{14}H_6O_2.NH(C_2H_3O)$. Hellrothe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 176—177° (R., L.). Ziemlich leicht loslich in Eisessig. Unlöslich in kalter Salzsäure; wird durch Kochen mit HCl verseift.

Methylanthrachinondisulfonsäure $C_{15}H_8(HSO_3)_2O_2$. *D.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Thl. 2-Methylanthrachinon mit 5—6 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 250—270° (O. FISCHER, *B.* 8, 675). — Das Calcium- und Baryumsalz sind in Wasser löslich. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Methylalizarin.

Oxymethylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(CH_3).OH$. a. 3-Oxyderivat. *B.* Bei 2tägigem Erhitzen eines Gemenges von 2 Thln. o-Kresol, 3 Thln. Phtalsäureanhydrid und 100 Thln. Vitriolöl auf 160° (FRAUDE, *A.* 202, 163). Man giefst das Pro-

dukt in Wasser, filtrirt, behandelt Niederschlag und Filtrat mit Aether, vereinigt die ätherischen Auszüge und destillirt den Aether ab. Den Rückstand aus dem Aether löst man in Natronlauge, fällt die Lösung durch HCl und reinigt den Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Sublimiren. — Sublimirt in goldgelben Blättchen. Erweicht bei 182° und schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, bei 260—262°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; löst sich in Alkalien und in Kalk- oder Barytwasser mit dunkelrothbrauner Farbe.

b. Oxymethylanthrachinon. *D.* Man versetzt eine Lösung von Aminomethylanthrachinon in Vitriolöl mit Wasser, bis die entstandene Fällung anfängt, roth zu werden, und giebt, nach dem Erkalten, eine Lösung von KNO_2 hinzu. Sowie hierbei die abgeschiedenen Flocken hellgelb geworden sind, und freie salpetrige Säure zu bemerken ist, giebt man das gleiche Volumen Wasser hinzu und kocht längere Zeit. Der erhaltene Niederschlag wird in verdünnter, kochender Kalilauge gelöst, die Lösung mit HCl heifs gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (Römer, Link, *B.* 16, 700). — Orangegelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177—178°. Sublimirt in lang gestreckten, gelben Blättchen, die bei 180° schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. Wenig löslich in kalter Kalilauge. Liefert, beim Schmelzen mit KOH, wenig eines Farbstoffes, der sich in Alkalien mit einer dem Alizarin ähnlichen Farbe löst. Löst sich, frisch gefällt, erst beim Kochen in Kalk- oder Barytwasser. Unlöslich in NH_3, Soda und Alaun. Wird durch alkoholische Bleizuckerlösung nicht gefällt.

Acetat $C_{17}H_{12}O_4 = CH_3.C_{14}H_6O_2.C_2H_3O_2$. Orangegelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (Römer, Link).

4-Brom-3-Oxy-2-Methylanthrachinon $C_{15}H_9BrO_3 = C_6H_4(CO)_2.C_6HBr(CH_3).OH$. *D.* Durch 5stündiges Erhitzen von 4 Thln. Dibrom-o-Kresolphtaleïn $C_{22}H_{16}Br_2O_4$ mit 1 Thl. Phtalsäureanhydrid und 200 Thln. Vitriolöl auf 150° (Fraude, *A.* 202, 165). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 205°. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Methylalizarin über.

Dioxymethylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_4$. a. Methylpurpuroxanthin, 2-Methylanthrachinondiol(1,3). *B.* Bei 15stündigem Erhitzen auf 110—120° von 4 g 2,6-Dioxy-p-Toluylsäure (CH_3 = 1) mit 15 g Benzoësäure und 200 g Vitriolöl (Schunck, Marchlewski, *Soc.* 65, 183). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 290°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Acetylderivat schmilzt bei 217—218°.

b. Methylchinizarin, 2-Methylanthrachinondiol(1,4) $C_6H_4(CO)_2.C_6H(CH_3)(OH)_2$. *B.* Bei 2—3stündigem Erwärmen eines Gemisches von Hydrotoluchinon, Phtalsäureanhydrid und 8—10 Thln. Vitriolöl von 130° bis auf 150° (Nietzki, *B.* 10, 2012). Man fällt das Produkt mit Wasser, kocht den Niederschlag mit Wasser aus und behandelt ihn dann mit Benzol. — Lange, haarförmig gekrümmte, rothe Nadeln. Schmelzp.: 160°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Die Lösungen fluoresciren stark. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2330.

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 185° (N.).

c. Methylalizarin, 2-Methylanthrachinondiol(3,4) $C_6H_4(CO)_2.C_6H(CH_3)(OH)_2$. *B.* Beim Schmelzen von 2-Methylanthrachinondisulfonsäure (O. Fischer, *B.* 8, 676), Oxymethylanthrachinon oder noch leichter von Bromoxymethylanthrachinon (Fraude, *A.* 202, 166) mit Kali. Man reinigt das Produkt durch Sublimiren. — Sublimirt in dunkel orangegelben Nadeln. Schmelzp.: 250—252°. Löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Löslich in Alkalien mit blauvioletter Farbe; bildet mit Kalk und Baryt blaue, unlösliche Salze. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2330. Färbt gebeizte Zeuge wie Alizarin.

d. 2-Methylpurpuroxanthin, 2-Methylanthrachinondiol(5,7). *V.* In der Wurzelrinde von Morinda umbellata (Perkin, Hummel, *Soc.* 65, 863). — *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 110° von 4 g 3,5-Dioxybenzoësäure mit 15 g 4-Methylbenzoësäure und 200 g Vitriolöl (Marchlewski, *Soc.* 63, 1142). Man fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand im Dampfstrom erhitzt und der nicht flüchtige Rückstand mit Benzol behandelt, welcher blos Methylpurpuroxanthin aufnimmt. — Gleicht dem Rubiadin. Schmelzp.: 267°.

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8O_4(C_2H_3O)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 165—167° (Perkin, Hummel).

e. 6,8-Dioxymethylanthrachinon $(OH)_2.C_6H_2(CO)_2.C_6H_3.CH_3$. *B.* Siehe 5,7-Dioxy-1-Methylanthrachinon (Schunck, Marchlewski, *Soc.* 69, 69). — Beim Erhitzen mit verd. HNO_3 entsteht 1,2,4-Trimellithsäure.

f. Chrysophansäure. *V.* In Flechten: Squamaria elegans (THOMSON, *A.* 53, 260). In der Wurzel von Rumex obtusifolius (THANN, *A.* 107, 324). In den Sennesblättern (BATKA, *J.* 1864, 555). In der Rhabarberwurzel (HESSE, *A.* 284, 193). — *B.* Bei der Oxydation einer kalischen Lösung von Chrysarobin an der Luft (LIEBERMANN, SEIDLER, *A.* 212, 36). — *D.* Man übergiefst Chrysarobin mit ziemlich verdünnter Kalilauge und leitet Luft ein, bis die Lösung gleichmäfsig roth geworden ist. Dann fällt man mit HCl und zieht den Niederschlag mit Ligroïn aus (LIEBERMANN, SEIDLER). — Darstellung aus Rhabarber: W. DE LA RUE, H. MÜLLER, *J.* 1857, 516; Reinigung des Produktes: ROCHLEDER, *B.* 2, 373. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol) oder sechsseitige Tafeln (monokline Prismen) (aus Benzol). Schmelzp.: 162° (L., S.); 190—191° (GRANDIS, *Privatmitth.*); 178° (HESSE). Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in Nadeln. Löslich in 24 Thln. siedenden Alkohols (von 86%), in 1125 Thln. bei 30°. Kaum löslich in kaltem Wasser. Löslich in Aether, Benzol und Eisessig. Löst sich in Vitriolöl unzersetzt mit tiefrother Farbe. Absorptionsspektrum der Lösung im Vitriolöl: *B.* 19, 2330. Löst sich sehr leicht in Kalilauge, sehr schwer in NH_3, mit dunkelrother Farbe; fast unlöslich in kalten Alkalicarbonaten. Giebt mit Aetzbaryt einen rothen Niederschlag. Wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, koncentrirte Säure wirkt substituirend, ebenso Brom. Liefert, beim Kochen mit HJ, Chrysophanhydroanthron $C_{15}H_{12}O_3$. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° entsteht Aminochrysophansäure. Wird von Zinn und HCl zu Chrysophanhydranthron $C_{15}H_{12}O_3$ (s. u.) reducirt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, 2-Methylanthracen (LIEBERMANN, *A.* 183, 169). — Sehr schwache Säure; das Baryum- und Bleisalz sind unlöslich und werden schon durch CO_2 zerlegt. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_4$. Schmale, hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 202—204° (LIEBERMANN). Schwer löslich in Aether (PILZ, *J.* 1861, 392), leicht in Eisessig (LIEBERMANN SEIDLER, *B.* 11, 1607).

Dibenzoat $C_{29}H_{18}O_6 = C_{15}H_8(C_7H_5O)_2O_4$. Lange, unregelmäfsige, sechsseitige Prismen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 200° (W. DE LA RUE, H. MÜLLER, *J.* 1862, 323). Schwer löslich in Benzol.

Tetrabromchrysophansäure $C_{15}H_6Br_4O_4$ (?) (SKRAUB, *J.* 1874, 899).

Tetranitrochrysophansäure $C_{15}H_6N_4O_{12} = C_{15}H_6(NO_2)_4O_4$. *D.* Durch Erwärmen von Chrysophansäure mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, GIESEL, *A.* 183, 175). — Gelbe, sehr schmale Blättchen oder Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Essigsäure. Starke Säure; die Salze krystallisiren schlecht und sind in Wasser meist leicht löslich. Wird von NH_3 sofort zersetzt. Durch K_2S entsteht ein blaues, amorphes Reduktionsprodukt. — $K_2.C_{15}H_4N_4O_{12} + xH_2O$. Dünne, rothe Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in K_2CO_3. — $Mg.\bar{A} + xH_2O$. Ziemlich schwer lösliches, rothes Krystallpulver. — $Ca.\bar{A} + xH_2O$. Feine, rothe Nadeln (aus Alkohol).

Aminochrysophansäure $C_{15}H_{11}NO_3 = CH_3.C_{14}H_5(OH)(NH_2)O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chrysophansäure mit starkem Ammoniak auf 200° (LIEBERMANN, *A.* 183, 218). Die erhaltene Lösung wird mit HCl gefällt, der Niederschlag mit wenig salzsäurehaltigem Alkohol auf 50° erwärmt, dann in Barytwasser gelöst und die Lösung mit HCl gefällt. — Kleine, braune Blättchen (aus Alkohol). Zerfällt, beim Behandeln mit HCl, allmählich in NH_3 und Chrysophansäure.

Diaminochrysophansäure, Chrysophanimidammoniak $C_{15}H_{12}N_2O_2$. *B.* Scheidet sich in Krystallen ab beim Erhitzen von Chrysophansäure mit nicht zu viel NH_3 auf 150° (LIEBERMANN). $C_{15}H_{10}O_4 + 2NH_3 = C_{15}H_{12}N_2O_2 + 2H_2O$. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit HCl behandelt, dann in kaltem Barytwasser gelöst und aus der Lösung durch HCl gefällt. — Löslich in kaustischen Alkalien und in Barytwasser. Wird, beim Kochen mit Alkalien und Säuren, in NH_3 und Aminochrysophansäure gespalten.

Acetylchrysophansäureimid $C_{17}H_{11}NO_3 = C_{15}H_8(C_2H_3O)NO_2$. *B.* Beim Kochen von Diaminochrysophansäure mit Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN). $C_{15}H_{12}N_2O_2 + (C_2H_3O)_2O = C_{17}H_{11}NO_3 + NH_4.C_2H_3O_2$. Das Produkt wird mit $CHCl_3$ gewaschen. — Violette, metallglänzende Nadeln (aus $CHCl_3$). Unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, Eisessig; wenig löslich in $CHCl_3$ mit grüner Farbe. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe.

Reduktionsprodukte der Chrysophansäure. *a.* **Chrysophanhydranthron** $C_{15}H_{12}O_3 = OH.C_6H_2(CH_3)\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle C_6H_3.OH$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von rauch. HCl in ein kochendes Gemisch aus 1 Thl. Chrysophansäure, 3 Thln. Zinn und 15 Thln. Eisessig (LIEBERMANN, *B.* 21, 436). Die schwach hellgelb gewordene Lösung wird kochend filtrirt und mit dem fünffachen Volumen Wasser gefällt. Der gewaschene und

abgepresste Niederschlag wird zweimal aus Benzol umkrystallisirt. Entsteht auch bei $1^1/_2$ stündigem Kochen von Chrysophansäure mit Zinkstaub (L.) und beim Kochen von Chrysophansäure mit HJ (spec. Gew. = 1,7) (HESSE, *A.* 284, 194). Beim Erhitzen von Rumicin mit HJ (HESSE, *A.* 291, 307). — Hellgelbe, mikroskopische Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 196°. Verhält sich gegen Alkalien wie Chrysarobin.

Acetylderivat $C_{42}H_{38}O_{13} = C_{30}H_{20}O_7(C_2H_3O)_6$. *B.* Aus Chrysophanhydranthron mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, *B.* 21, 437). — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 230—231°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol. Vitriolöl bewirkt Spaltung in Essigsäure und Chrysophanhydranthron.

b. **Chrysarobin** $C_{30}H_{26}O_7 = O\left[CH\left\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_2(CH_3,OH)}\right\rangle CH.OH\right]_2$. *V.* Im Goa- oder Arrarobapulver (pulverige Ausscheidung in den Markhöhlungen einiger Bäume [Arraroba, Angelim amargosa]: Indien, Brasilien) (LIEBERMANN, SEIDLER, *A.* 212, 29). — *D.* Man kocht Goapulver mit Benzol aus, verdunstet die Benzollösung und krystallisirt das Ausgeschiedene wiederholt aus Eisessig um. — Kleine, gelbe Blättchen und Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 170—178°. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser und NH_3, löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe. Unlöslich in sehr verdünnter Kalilauge; löst sich in stärkerer mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz; Luft in die kalische Lösung geleitet, erzeugt Chrysophansäure. $C_{30}H_{26}O_7 + 4O = 2C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O$. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, eine braune Masse (Chrysophansäure liefert hierbei eine braune Masse). Sublimirt, unter starker Verkohlung, in gelben Blättchen. Hierbei wird zugleich wenig eines in gelben Blättchen krystallisirenden Körpers $C_{15}H_{12}$ erhalten. Geht, beim Erwärmen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), in Tetranitrochrysophansäure über. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Methylanthracen. Färbt nicht gebeizte Zeuge. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2331.

Tetraacetat $C_{38}H_{34}O_{11} = C_{30}H_{22}(C_2H_3O)_4O_7$ oder $C_{30}H_{20}O_7(C_2H_3O)_6$ (?). *D.* Durch Kochen von Chrysarobin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, SEIDLER; LIEBERMANN, *B.* 21, 438). — Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 228—230°. Schwer löslich in Alkohol (mit blauer Fluorescenz), leichter in Eisessig. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Chrysophansäurediacetat oxydirt.

g. Rumicin $C_{15}H_{10}O_4$. *V.* In den Wurzeln von Rumex nepalensis *Wall.*, neben Nepadin und Nepalin (HESSE, *A.* 291, 306). — *D.* Man extrahirt die zerkleinerte Wurzel mit Aether, engt den ätherischnn Auszug ein und behandelt die abfiltrirten Krystalle mit K_2CO_3-Lösung, worin nur das Nepadin löslich ist. Der abfiltrirte Rückstand wird mit Aceton ausgekocht, wobei Rumicin gelöst wird und Nepalin zurückbleibt. — Metallglänzende, gelbe Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 186—188°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aceton und $CHCl_3$, kaum in Ligroïn. Löslich in Kalilauge mit purpurrother Farbe. Beim Erhitzen mit HJ entsteht Chrysophanhydranthron.

Nepalin $C_{17}H_{14}O_4$. *V.* In Rumex nepalensis *Wall.*, neben Rumicin und Nepadin (HESSE, *A.* 291, 308). — *D.* Siehe Rumicin. Man krystallisirt das rohe Nepalin aus Benzol + Ligroïn um. — Orangefarbene, mikroskopische Nadeln (aus kochendem Eisessig). Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in heifsem Benzol und $CHCl_3$, gut in Alkohol, Aceton und Aether, sehr wenig in Ligroïn. Löslich in Kalilauge mit purpurner Farbe.

Diacetylderivat $C_{21}H_{18}O_6 = C_{17}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$. Bräunlichgelbe, glänzende Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 181°, unter Zersetzung (HESSE). Ziemlich leicht löslich in kochendem $CHCl_3$ und Alkohol.

Nepadin $C_{18}H_{16}H_4$. *V.* Im Rumex nepalensis *Wall.*, neben Rumicin und Nepalin (HESSE, *A.* 291, 310). — *D.* Siehe Rumicin. — Lange, grünlichgelbe Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 158°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, Aceton, Aether und $CHCl_3$, leicht in $NaHSO_3$; in Kalilauge und NH_3 mit gelbbrauner Farbe.

Diacetylderivat $C_{22}H_{20}O_6 = C_{18}H_{14}(C_2H_3O)_2O_4$. Tafeln. Schmilzt bei 198°, unter Zersetzung (HESSE).

Trioxymethylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_5 = C_{14}H_4(CH_3)(OH)_3O_2$. a. 2-Methylanthragallol(5,6,7) $CH_3.C_6H_3(CO)_2.C_6H(OH)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Gallussäure mit p-Toluylsäure auf 130° (CAHN, *A.* 240, 284). — Sublimirt in orangerothen Nädelchen. Schmelzp.: 275°. Verhält sich ganz wie a-Methylanthragallol.

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$. Kleine, goldglänzende Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 204° (CAHN).

b. **2-Methylanthragallol.** Siehe S. 449.

c. Emodin. *V.* In der Rhabarberwurzel (W. DE LA RUE, MÜLLER, *J.* 1857, 517). In der Faulbaumrinde (Rhamnus frangula) (LIEBERMANN, WALDSTEIN, *B.* 9, 1775). Als Polygonin an Glykose gebunden (s. u.). — *B.* Beim Kochen von Frangulin mit verd. Säuren (LIEBERMANN, WALDSTEIN; THORPE, ROBINSON, *Soc.* 57, 46). — *D.* Man erschöpft Faulbaumrinde mit verd. Natron lauge, fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus absol. Alkohol um. — Bei der Darstellung aus Rhabarber wird das Emodin, gemengt mit Chrysophansäure, erhalten. Um es von dieser zu befreien, kocht man es mit Soda und lässt erkalten. Die Chrysophansäure scheidet sich dann aus, während das Emodin gelöst bleibt und aus der Lösung durch Säuren gefällt wird (ROCHLEDER, *B.* 2, 373). — Orangerothe, seideglänzende Nadeln; monokline Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 253—254° (PERKIN, *Soc.* 67, 1086; vgl. LIEBERMANN, *A.* 183, 161). Mäfsig löslich in Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig; löslich in verd. Ammoniak mit kirschrother Farbe. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Methylanthracen. Färbt nicht gebeizte Zeuge. Absorptionsspektrum der Lösung in Vitriolöl: *B.* 19, 2331.

Bromderivate: SCHWABE, *B.* 21 [2] 842.

Acetat $C_{17}H_{12}O_6 = C_{15}H_9(C_2H_3O)O_5$. *D.* Durch Erhitzen von Emodin mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° (LIEBERMANN). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 179—180°.

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *D.* Durch Erhitzen von Emodin mit Essigsäureanhydrid auf 175° (LIEBERMANN). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 190°.

Emodinmethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = CH_3O.C_{15}H_7(OH)_2.O_2$. *V.* In der Wurzelrinde von Ventilago madraspatana (Südindien) (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 932). Man erschöpft die gepulverte Rinde (250 g) mit CS_2, engt die Lösung auf 200 ccm ein und fügt 50 ccm absol. Alkohol hinzu. Den gebildeten Niederschlag kocht man 2—3 Mal mit wenig Benzol, der einen Körper $C_{16}H_8O_8$ hinterlässt. Die Benzollösung wird eingeengt (gelöst bleibt das B-Derivat $C_{16}H_{14}O_4$). Das Ausgeschiedene wird fraktionnirt aus Benzol und Aceton krystallisirt. Als Glykosid in der Wurzelrinde von Polygonum cuspidatum (PERKIN, *Soc.* 67, 1088). — Orangegelbe, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 200°. Sublimirt nicht unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, leichter in Benzol und CS_2. Unlöslich in verd. Ammoniak (Unterschied von Emodin). Liefert ein bei 185—186° schmelzendes **Diacetylderivat** $C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$, das (aus Alkohol) in gelben Nadeln krystallisirt. Salpetersäure erzeugt ein Mononitro- und dann ein Tetranitroderivat. Bei $^1/_2$ stündigem Erhitzen mit Vitriolöl auf 160° entsteht Emodin (?).

Nitroderivat $C_{16}H_{11}(NO_2)O_5$. *B.* Beim Aufkochen von Emodinmethyläther mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,42) (P., H., *Soc.* 65, 934). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 215—217°.

Tetranitroderivat $C_{16}H_8(NO_2)_4O_5$ (?). *B.* Beim Kochen des Mononitroderivates mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,54) (PERKIN, HUMMEL). — Lange, dünne, orangegelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 275°.

Verbindungen $C_{16}H_{14}O_4 = (OH)_2.C_{14}H_5(CH_3).OCH_3$. a. A-Derivat. *V.* Findet sich, neben dem B-Derivat, in der Wurzelrinde von Ventilago madraspatana (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 935). — *D.* Siehe Emodinmethyläther. Beim fraktionnirten Krystallisiren bleibt das A-Derivat gelöst. — Glänzende Nadeln (aus Toluol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 260°. Fast unlöslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in kalten Alkalien. Liefert ein **Triacetylderivat** $C_{16}H_{11}(C_2H_3O)_3O_4$, das sich bei 200—210° zersetzt, ohne zu schmelzen. Beim Kochen mit Eisessig und CrO_3 entsteht Emodinmethyläther. Beim Kochen mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) entsteht das Tetranitroderivat $C_{16}H_8(NO_2)_4O_5$ (s. o.).

b. B-Derivat. *V.* In der Wurzelrinde von Ventilago madraspatana (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 937). — *D.* Siehe Emodinmethyläther. — Nadeln. Schmelzp.: 173°. Sublimirt nicht unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton und Benzol. Die alkoholische Lösung fluorescirt intensiv blau. Liefert ein bei 227—229° schmelzendes **Triacetylderivat**. Wird von CrO_3 (+ Eisessig) zu Emodinmethyläther oxydirt. HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) erzeugt das Tetranitroderivat $C_{16}H_8(NO_2)_4O_5$ (s. o.).

Verbindung $C_{16}H_8O_8$. *V.* In der Wurzelrinde von Ventilago madraspatana (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 929). — *D.* Siehe Emodinmethyläther. — Orangerothes Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 275—280°. Unlöslich in kochendem Alkohol, schwer löslich in CS_2 und Benzol. — Das **Monoacetylderivat** schmilzt bei 216—220°, unter Zersetzung.

Verbindung $C_{17}H_{12}O_5$. *V.* In der Wurzelrinde von Ventilago madraspatana (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 938). Findet sich in der ursprünglichen Mutterlauge von der Darstellung des Emodinmethyläthers. — Chokoladenbraun.

Ventilagin $C_{15}H_{14}O_6$. *V.* Ist der eigentliche Farbstoff in der Wurzelrinde von Ventilago madraspatana (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 940). Die Mutterlaugen von der Darstellung des Emodinmethyläthers werden eingedampft, der Rückstand mit Benzol ausgezogen und die Benzollösung mit Natronlauge geschüttelt. Aus der abgegossenen alkalischen Lösung wird, durch Säuren, das Ventilagin gefällt. — Röthlichbraun, amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Frangulin $C_{21}H_{20}O_9 + \frac{1}{2}H_2O$. *V.* In der Faulbaumrinde (Rhamnus Frangula) (CASSELMANN, *A.* 104, 77; FAUST, *A.* 165, 230; THORPE, ROBINSON, *Soc.* 57, 44; THORPE, MILLER, *Soc.* 61, 1). — *D.* Die Rinde wird mit verdünnter Natronlauge erschöpft, die Auszüge mit HCl gefällt, der Niederschlag mit überschüssiger Kalilauge nochmals gekocht und durch HCl gefällt. Der getrocknete Niederschlag wird wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (LIEBERMANN, WALDSTEIN, *B.* 9, 1775). — Citronengelbe, krystallinische Masse mit mattem Seidenglanz. Schmelzp.: 226°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Aether, löslich in kochendem Benzol und in 160 Thln. warmem Alkohol (von 80%). Löslich in Vitriolöl mit dunkelrubinrother Farbe, in fixen Alkalien mit intensiv kirschrother Farbe. Löst sich in kaltem Ammoniak langsam, rasch beim Erwärmen. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in Emodin und Rhamnose.

Polygonin $C_{21}H_{20}O_{10}$. *V.* In der Wurzelrinde von Polygonum cuspidatum (Indien, China, Japan) (PERKIN, *Soc.* 67, 1085). Wird der Rinde, durch Alkohol, entzogen. — Scheidet sich, aus heifser alkoholischer Lösung, bei raschem Abkühlen gelatinös aus, bei langsamem Krystallisiren in orangegelben, haarfeinen Nadeln. Schmelzp.: 202—203°. Unlöslich in Aether; schwer löslich in kochendem Wasser, in kochendem Alkohol und Essigäther. Verbindet sich mit Basen. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und HCl, in Emodin und Glykose (?).

d. Morindon $CH_3.C_{14}H_4(OH)_3.O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Morindin für sich oder beim Kochen desselben mit verdünnten Mineralsäuren (ANDERSON, *J.* 1847/48, 749; STEIN, *Z.* 1866, 343; THORPE, GREENALL, *Soc.* 51, 56; 53, 171). Wurde von STENHOUSE (*J.* 1864, 543) für Alizarin gehalten. — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 271—272° (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 856). Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in K_2CO_3 ist purpurblau, wird beim Stehen röthlich und verblasst hierauf. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelblauer Farbe, die später purpurfarben wird. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Methylanthracen.

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)_3$. Feine, citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222° (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 856). Schwer löslich in Alkohol.

Morindin $C_{26}H_{18}O_{14} + H_2O$. *V.* In der Wurzelrinde von Morinda citrifolia und M. tinctoria, namentlich in den dünnen, 3—4jährigen Wurzeln (in Indien Suranji genannt) (ANDERSON, *J.* 1847/48, 748; STEIN, *Z.* 1866, 342; THORPE, GREENALL, *Soc.* 51, 52). — *D.* Man kocht die Wurzelrinde mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung theilweise, wäscht das ausgeschiedene Produkt mit Benzol und dann mit absolutem Alkohol und krystallisirt es aus kochendem Alkohol (von 50%) um. — Kleine, gelbe Nadeln. Unlöslich in Aether, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Gleicht sehr der Ruberythrinsäure; löst sich wie diese in K_2CO_3 mit hellrother Farbe, die Lösung bleibt aber beim Kochen unverändert, während Ruberythrinsäure hierbei dunkel purpurfarben wird. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in Zucker und Morindon. Löst sich in Vitriolöl mit tiefer Purpurfarbe.

Trioxymethylanthrachinonmethyläther $C_{16}H_{12}C_5 = CH_3O.C_{14}H_4(CH_3)O_2(OH)_2$. *V.* In der Wurzelrinde von Morinda umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 860). — Hellcitronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 171—173°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Die Lösung in verd. Alkalien ist blutroth. — $NH_4.C_{16}H_{11}O_5$. Seideglänzende, rothe Nadeln. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. Verliert bei 140° alles NH_3.

Diacetat $C_{20}H_{16}O_7 = C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$. Citronengelbe Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 148° (P., H.). Schwer löslich in kaltem Holzgeist.

3. ***Methanthrachinon.*** *B.* Beim Behandeln von Methanthren $C_{15}H_{12}$ mit CrO_3 und Essigsäure (OUDEMANS, *J. pr.* [2] 9, 420). — Orangerothes Krystallpulver (aus Alkohol von 70%). Schmelzp.: 187°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol. Wird von SO_2 in ein weifses Reduktionsprodukt verwandelt.

3. Dimethylanthrachinon $C_{16}H_{12}O_2 = C_{14}H_6(CH_3)_2O_2$.

1. ***1,3-(β)-Dimethylanthrachinon*** $(CH_3)_2.C_6H_2.C_2O_2.C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von o-Benzoylmesitylensäure mit P_2O_5 (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 232). $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$

$= C_{16}H_{12}O_2 + H_2O$. Bei der Oxydation von 1,3(=2,4)-Dimethylanthracen (aus Benzylmesitylen) (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 193). Beim Erwärmen von m-Xylolphtaloylsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Vitriolöl auf 130—140° (GRESLY, *A.* 234, 240; ELBS, *J. pr.* [2] 41, 13). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Wird von Zinkstaub und NH_3 in einen bei 85° schmelzenden Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ (?) umgewandelt (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 15). Daneben entsteht zuweilen Dimethylanthranol $(CH_3)_2.C_{14}H_7(OH)$.

Dimethylanthragallol, 1,3-Dimethylanthrachinontriol(6,7,8) $C_{16}H_{12}O_5 = (CH_3)_2.C_6H_2.(CO)_2.C_6H(OH)_3$. *B.* Bei 20stündigem Erhitzen auf 70—120° eines Gemisches aus 5 Thln. 1,3-Dimethylbenzoësäure(4) mit 3 Thln. Gallussäure und 40 Thln. Vitriolöl (BIRUKOW, *A.* 240, 287). — Man fällt mit Wasser, löst den gewaschenen Niederschlag in absolutem Alkohol (wobei Rufigallussäure ungelöst bleibt), verdunstet die alkoholische Lösung und behandelt den Rückstand mit Benzol. Die Benzollösung wird verdunstet und der Rückstand aus Aceton umkrystallisirt. — Glänzende, gelbrothe Nädelchen. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe; die Lösung hat ein ähnliches Absorptionsspektrum wie Anthragallol. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Dimethylanthracen (Schmelzp.: 224°).

2. ***1,4-p-Dimethylanthrachinon.*** *B.* Beim Erwärmen von p-Xylolphtaloylsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Vitriolöl auf 125° (GRESLY, *A.* 234, 238; ELBS, *J. pr.* [2] 41, 27). — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 118°. Schwer löslich in Alkohol. Wird von Zinkstaub und NH_3 in einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ umgewandelt.

3. ***1,5-Dimethylanthrachinon*** $CH_3.C_6H_3.C_2O_2.C_6H_3.CH_3$. **Dimethylanthrachryson, 1,5-Dimethylanthrachinontetrol(2,4,6,8)** $C_{16}H_{12}O_6 = (OH)_2.C_6H(CH_3).(CO)_2.C_6H(CH_3)(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Kresorsellinsäure mit 10 Thln. Vitriolöl auf 100° (CAHN, *A.* 240, 280). — Bronzeglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360°. Sublimirt, schwer und unter Verkohlung, in rothgelben Blättchen. Unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroïn, schwer löslich in CS_2 und Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Aceton und Eisessig. Löst sich in Alkalien und Erden mit gelbrother Farbe. Die Lösung in Vitriolöl ist fuchsinroth und zeigt, bei genügender Verdünnung, zwei Absorptionsstreifen im Grün. Färbt nicht gebeizte Zeuge.

Tetracetylderivat $C_{24}H_{20}O_{10} = C_{16}H_8O_2(C_2H_3O_2)_4$. Gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 234° (CAHN, *A.* 240, 281). Löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol.

Ein isomeres **Dimethylanthrachryson** findet sich in der Wurzelrinde von Morinda umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 65, 858). — Orangerothe Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 258°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Vitriolöl ist purpurroth.

4. ***2,3-Dimethylanthrachinon.*** *B.* Beim Erwärmen von o-Xylolphtaloylsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ mit 6 Thln. Vitriolöl auf 128° (ELBS, EURICH, *J. pr.* [2] 41, 6). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 183°. Wird durch Zinkstaub und NH_3 leicht zu Dimethylanthracen reducirt. Geht, durch Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) auf 210°, glatt in Anthrachinondicarbonsäure über.

5. ***Dimethylanthrachinon.*** Entsteht, neben Methylanthrachinoncarbonsäure und Methylanthrachinondicarbonsäure, beim Kochen von Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ (aus Theerölxylol) mit CrO_3 und Eisessig (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* 10, 1482). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 155°. Sublimirt in fast farblosen, platten Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und in heifsem Ligroïn.

6. *α-**Dimethylanthrachinon.*** Aus Dimethylanthracen (aus Toluol). — Schmelzpunkt: 162° (ELBS, WITTICH, *B.* 18, 348).

7. ***Dimethylanthrachinon.*** Aus α-Dimethylanthracen (aus Benzylmesitylen). — Hellgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 170° (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 190).

8. ***Dimethylanthrachinon*** $CH_3.C_6H_3\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Dimethylanthracen (Schmelzp.: 243°) oder von Tetramethylanthracenhydrür $C_{18}H_{20}$ mit CrO_3 und Eisessig (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 319). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 236°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Dioxydimethylanthrachinon $C_{16}H_{12}O_4$. a. Dimethylanthrarufin, 1,7-Dimethylanthrachinondiol(3,5)(?) $OH.C_6H_2(CH_3)(CO)_2C_6H_2(CH_3).OH$. *B.* Entsteht, neben kleinen Mengen von zwei Isomeren, beim Erhitzen von 5-Oxy-3-Toluylsäure mit Vitriolöl (KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *A.* 241, 276). Man behandelt das Produkt mit

Barytwasser, wobei Dimethylanthrarufin allein ungelöst bleibt. Die Barytlösung fällt man mit HCl und behandelt den Niederschlag mit siedendem Alkohol, der Dimethylanthraflavinsäure ungelöst lässt und Dimethylbenzdioxyanthrachinon löst. — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 300°. Sublimirt in orangerothen Nädelchen. Färbt nicht Beizen. Die Lösung in Vitriolöl ist kirschroth, ganz wie jene des Anthrarufins in Vitriolöl.

Diacetat $C_{20}H_{16}O_6 = C_{16}H_{10}O_2(C_2H_3O_2)_2$. Gelbe Täfelchen. Schmelzp.: 236—237° (K., N., *A.* 241, 277).

b. Dimethylanthraflavinsäure. *B.* und *D.* siehe Dimethylanthrarufin (Kostanecki, Niementowski, *A.* 241, 277). — Sublimirt in gelben Blättchen. Schmilzt nicht bei 360°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in Alkalien und Vitriolöl mit gelber Farbe. Verhält sich ganz wie Anthraflavinsäure. Färbt nicht Beizen.

Das **Acetylderivat** bildet Nadeln, die bei 223° schmelzen.

c. Dimethylbenzdioxyanthrachinon. *B.* und *D.* s. Dimethylanthrarufin (Kostanecki, Niementowski, *A.* 241, 278). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Benzol. Färbt nicht Beizen.

Das **Acetylderivat** bildet Nadeln, die bei 188° schmelzen.

4. Trimethylanthrachinon $C_{17}H_{14}O_2$.

1. ***1,2,4-Trimethylanthrachinon*** $(CH_3)_3.C_6H.C_2O_2.C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von Pseudocumolphtaloylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Vitriolöl auf 130° (Gresly, *A.* 234, 241). — *D.* Man erwärmt (10 g) entwässerte Pseudocumolphtaloylsäure mit (100 ccm) Vitriolöl allmählich auf 115° und erhält diese Temperatur eine Stunde lang konstant, dann läfst man auf 70—80° abkühlen, trägt (10 g) P_2O_5 ein, erhitzt zwei Stunden auf 115—120° und giefst in viel Wasser (Elbs, *J. pr.* [2] 41, 123). — Lange, dünne, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Benzol. Natriumamalgam (und absol. Alkohol) erzeugt eine granatrothe Lösung. Zinkstaub (und NH_3) reducirt zu Trimethylanthracylen $C_{17}H_{16}$. Verdünnte Salpetersäure erzeugt bei 210° Anthrachinon-1,2,4-Tricarbonsäure.

Nitrotrimethylanthrachinon $C_{17}H_{13}NO_4 = C_6H_4.C_2O_2.C_6(NO_2)(CH_3)_3$. a. *α*-Derivat. *B.* Beim Eintragen von (2,2 g) KNO_3 in eine Lösung von (5 g) 1,2,4-Trimethylanthrachinon in (100 g) Vitriolöl (Elbs, *J. pr.* [2] 41, 130). — Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 195—200°. Sublimirt in Nadeln. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2, Aceton und Eisessig, leicht in siedendem Benzol. Verdünnte Salpetersäure oxydirt bei 210° zu *α*-Nitroanthrachinoncarbonsäure.

b. *β*-Derivat. *B.* Bei sechsstündigem Stehen einer mit Eis gekühlten Lösung von (5 g) 1,2,4-Trimethylanthrachinon in (100 ccm) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (Elbs, *J. pr.* [2] 41, 134). — Krystallinisch. Nicht sublimirbar. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, löslich in Eisessig und Benzol. Verdünnte Salpetersäure oxydirt bei 210° zu *β*-Nitroanthrachinontricarbonsäure.

***β*-Aminotrimethylanthrachinon** $C_{17}H_{15}NO_2 = C_6H_4.C_2O_2.C_6(NH_2)(CH_3)_3$. *B.* Bei zweistündigem Stehen einer Lösung von *β*-Nitrotrimethylanthrachinon in Eisessig mit Zinn, unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Salzsäure (Elbs, *J. pr.* [2] 41, 138). — Rothe, krystallinische Masse (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Sublimirt in dunkelrothen, glänzenden Nadeln. Unlöslich in Ligroïn, kaum löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol.

Trimethylanthragallol, 1,2,4-Trimethylanthrachinontriol(5,6,7) $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3)_3.C_6H.(CO)_2.C_6H(OH)_3$. *B.* Bei 8stündigem, allmählichem Erhitzen von 70° auf 115° eines Gemisches von 3 Thln. Durylsäure, 2 Thln. Gallussäure und 30 Thln. Vitriolöl (Wende, *A.* 240, 290). Man erhitzt dann noch auf 120°, bis eine Probe der Lösung, mit Wasser versetzt, reichlich dunkelbraune Flocken absetzt, aber, nach einigem Stehen, keine Durylsäure mehr. Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Braune, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 244°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe; die Lösung zeigt ein ähnliches Absorptionsspektrum wie Anthragallol; färbt auch gebeizte Zeuge ähnlich wie Anthragallol. Die Lösung in Kali ist grün, jene in verdünntem Ammoniak violett. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Trimethylanthracen (Schmelzp.: 243°) und flüssiges Trimethylanthracenhydrür.

Triacetylderivat $C_{23}H_{20}O_8 = (CH_3)_3.C_6H(CO)_2.C_6H(O.C_2H_3O)_3$. Hellgelbe, rhombische Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp: 174° (Wede, *A.* 240, 291).

2. ***1,3,6-Trimethylanthrachinon*** $(CH_3)_2.C_6H_2.C_2O_2.C_6H_3.CH_3$. *B.* Aus 1,3,6-Trimethylanthracen, gelöst in Eisessig, und CrO_3 (ELBS, *J. pr.* [2] 41, 143). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig.

3. ***1,4,6-Trimethylanthrachinon*** $(CH_3)_2.C_6H_2.C_2O_2.C_6H_3.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 1,4,6-Trimethylanthracen mit CrO_3 und Eisessig (ELBS, OLBERG, *B.* 19, 409; ELBS, *J. pr.* [2] 41, 140). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 184°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig.

5. Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2 = \begin{matrix} CH_3C_6H_4.CO \\ \diagdown \cdot \quad \cdot \\ (CH_3)_2.CH.C_6H_2.CO \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 1 Thl. Reten $C_{18}H_{18}$ mit Chromsäuregemisch (WAHLFORSS, *Z.* 1869, 73). — *D.* In eine lauwarme Lösung von 10 g Reten in 35 ccm Eisessig gießt man langsam eine kalte Lösung von 19 g CrO_3 in 100 ccm Eisessig. Zuletzt kocht man 1—2 Stunden lang, lässt erkalten und wäscht das ausgeschiedene Retenchinon mit Alkohol (von 80 %), bis dieser rein orangegelb abfließt (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 117). — Lange, flache, orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 197—197,5°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. 10000 Thle. Alkohol (von 83 %) lösen 1—2 Thle.; 1000 Thle. Alkohol (von 95 %) lösen bei Siedehitze 22 bis 23 Thle., bei 0,5° aber nur 1,5 Thle. (EKSTRAND, *A.* 188, 75). Wenig löslich in heißem Aether und Ligroïn, leichter in heißem Benzol oder Eisessig, sehr leicht in kochendem Schwefelkohlenstoff. Löst sich nicht in kalter Natronlauge; löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Wandelt sich beim Kochen mit starker Natronlauge, in Retenglykolsäure $C_{16}H_{14}O_3$ um. Eine alkoholische Lösung von Retenchinon wird durch einen Tropfen alkoholischen Kalis dunkel bordeauxroth gefärbt. Die Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft, kann aber durch Erwärmen bei Luftabschluss wieder hervorgerufen werden u. s. w. (empfindliche Reaktion) (B., H., *A.* 229, 119, 128). Wird von Chromsäure wenig angegriffen. Chlor ist, in der Kälte, ohne Einwirkung, aber mit Brom wird heftig HBr entwickelt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, bei 94° schmelzendes Reten und andere Kohlenwasserstoffe. Auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 130° wird Reten gebildet. Beim Glühen mit $Ba(OH)_2$ werden Retenketon $C_{17}H_{16}O$ und ein Oel $C_{21}H_{24}$ erhalten. Retenketon entsteht auch beim Glühen von Retenchinon mit Bleioxyd. Verhalten von Retenchinon gegen Essigsäureanhydrid: EKSTRAND, *B.* 17, 695. Liefert mit Aethylendiamin 1,4-Dihydromethylisopropylphenanthrapiazin $C_{20}H_{20}N_2$. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Retenchinoxim $C_{18}H_{17}NO_3$ und mit o-Phenylendiamin zu der Verbindung $C_6H_4.N_2.C_2.C_{16}H_{16}$. Wird von SO_2 zu Retenhydrochinon reducirt. Mit Alkohol und Natriumamalgam entsteht Retendiphensäure $C_{18}H_{16}O_4$. Bei der Einwirkung von Chamäleonlösung entstehen Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure $C_{17}H_{14}O_4$, Diphenylenketondicarbonsäure $C_{15}H_8O_5$, Retenketon $C_{17}H_{16}O$, Oxalsäure und andere Körper (B., H., *A.* 229, 149). Die Oxyisopropyldiphenylenketondicarbonsäure wird von Chromsäuregemisch in Diphenylenketondicarbonsäure übergeführt. Diese wird, durch schmelzendes Kali, in Biphenyltricarbonsäure $C_{12}H_7(CO_2H)_3$ und durch Natriumamalgam in Fluorendicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_4$ umgewandelt.

Bromretenchinon $C_{18}H_{15}BrO_2$ (?). *D.* Durch Behandeln von Retenchinon mit Brom (WAHLFORSS). — Aehnelt dem Reten. Schmelzp.: 210—212°.

Dibromretenchinon $C_{18}H_{14}Br_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von Retenchinon mit etwas überschüssigem Brom (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 120). Man krystallisirt das Produkt aus Eisessig um und reinigt es dann durch wiederholtes Lösen in $CHCl_3$ und Fällen mit Alkohol. — Hellorangerothe Prismen. Schmelzp.: 250—252°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, leicht in $CHCl_3$. Verhält sich gegen alkoholisches Kali wie Retenchinon.

Retenchinonimid $C_{18}H_{17}NO = C_{16}H_{16}\langle\begin{matrix} C:NH \\ \dot{C}O \end{matrix}$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Retenchinon in $CHCl_3$ mit alkoholischem Ammoniak an der Luft (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 121). Man lässt die Lösung an der Luft verdunsten und krystallisirt den Rückstand aus ammoniakhaltigem Alkohol um. — Goldgelbe, feine Prismen. Schmelzpunkt: 109—111°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren, auch bei längerem Liegen an feuchter Luft, in NH_3 und Retenchinon. Die Lösung in starken Säuren ist dunkelviolett.

Retenchinonoxim $C_{18}H_{17}NO_2 = C_{16}H_{16}\langle\begin{matrix} C:N.OH \\ \dot{C}O \end{matrix}$. *B.* Bei 1—2tägigem Digeriren bei 30—40° einer alkoholischen Lösung von Retenchinon mit der wässerigen Lösung

von (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.) Soda bei 30—40° (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 122). — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128,5°. Wird durch alkoholische Salzsäure leicht in Retenchinon und NH_3O gespalten.

H. Chinone $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Fluoranthenchinon $C_{15}H_8O_2$. *B.* Bei der Oxydation von Fluoranthen $C_{15}H_{10}$ mit CrO_3 und Essigsäure (GOLDSCHMIEDT, *B.* 10, 2029). — *D.* Man erwärmt einige Stunden lang ein Gemisch von 2 Thln. Fluoranthen, 10 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 15 Thln. Vitriolöl und dem dreifachen Volumen Wasser, filtrirt den gebildeten Niederschlag ab und behandelt ihn mit Soda. Das Ungelöste besteht aus einer Verbindung von Fluoren und Fluoranthen, die man durch $NaHSO_3$ zerlegt. Das Chinon geht dabei in Lösung und wird durch HCl ausgefällt; man krystallisirt es aus Alkohol um (FITTIG, GEBHARD, *A.* 193, 149; FITTIG, LIEPMANN, *A.* 200, 3). — Kleine, rothe Nadeln. Schmelzp.: 188°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird von Chromsäuregemisch rasch zu CO_2 verbrannt. Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Biphenyl. Löst sich ziemlich leicht in $NaHSO_3$; HCl fällt aus dieser Lösung eine farblose Hydroverbindung, die schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol, rasch beim Uebergiefsen mit Eisenchlorid, in Fluoranthenchinon übergeht.

Verbindung mit Fluoranthen $C_{15}H_8O_2 + 2C_{15}H_{10}$. Lange, flache, rubinrothe Nadeln. Schmelzp.: 102° (FITTIG, LIEPMANN). Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol, theilweise in seine Bestandtheile; diese Zerlegung erfolgt sofort durch $NaHSO_3$.

2. Chinone $C_{16}H_{10}O_2$.

1. ***β-Phenylnaphtochinon.*** *B.* Bei 10 Min. langem Kochen von 1 Thl. β-Phenylnaphtalin, gelöst in 20 Thln. heifsem Eisessig, mit der Lösung von 3 Thln. CrO_3 in 10 Thln. Eisessig (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* 65, 873). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung zersetzt sich rasch am Lichte.

2. ***Phenylnaphtochinon*** $C_6H_5.C_{10}H_5O_2$. *B.* Beim Behandeln von Diphenylbutin $C_{16}H_{12}$ mit CrO_3 und Essigsäure (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 28). — *D.* Man versetzt die Lösung von Diphenylbutin in 20 Thln. warmem Eisessig mit der Lösung von 3 Thln. CrO_3 in 10 Thln. Eisessig, kocht schliefslich etwas und giefst in Wasser. Der gebildete Niederschlag wird wiederholt im Dunkeln aus Alkohol umkrystallisirt. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110°. Unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in Ligroïn, ziemlich leicht in Benzol, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Wandelt sich, im gelösten Zustande, am Licht rasch in polymere Modifikationen um; das krystallisirte Chinon ist lichtbeständig. Wird von SO_2 in ein Chinhydron übergeführt und von $SnCl_2$ oder HJ in ein Hydrochinon $C_{16}H_{12}O_2$. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, sofort zu dem Oxychinon $C_{16}H_{10}O_3$. Liefert, mit Chromsäuregemisch, Benzoësäure und mit $KMnO_4$ Benzoësäure und etwas Phtalsäure. Verbindet sich mit NH_3 und primären Basen zu Oxychinonimiden, welche von schwefliger Säure bei höherer Temperatur in NH_3 (resp. Basen) und den Körper $C_{32}H_{22}O_5$ (s. S. 461) zerlegt werden. Von anderen Reduktionsmitteln [Zn und HCl, $(NH_4)_2S$] werden die Oxychinonimide in farblose Körper umgewandelt, die sich aber sehr leicht wieder zu den ursprünglichen Oxychinonimiden oxydiren. Das Chinon verbindet sich nicht mit sekundären und tertiären Amiden, auch nicht mit Säureamiden. Verbindet sich mit neutralen und sauren Alkalisulfiten.

$C_{16}H_{10}O_2.NaHSO_3$ (?). *D.* Durch Erwärmen des Chinons mit $NaHSO_3$ (BR., Z.). — Feine, farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von verdünnten Säuren nur langsam zersetzt.

Polymere Modifikationen $(C_{16}H_{10}O_2)x$. Die Lösungen des Chinons in Alkohol, Aether u. s. w. trüben sich im direkten Sonnenlichte rasch und scheiden zwei polymere Modifikationen ab, die sich durch $CHCl_3$ trennen lassen; die α-Modifikation löst sich allein auf (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 43).

α-(Gelbe) Modifikation. Gelbe, rhombische Täfelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 225—229°. Wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln, am leichtesten in $CHCl_3$ und in siedendem Eisessig. Wird von (CrO_3 und Essigsäure) wenig angegriffen, unter Bildung von Benzoësäure; mit $KMnO_4$ entstehen Benzoësäure und Phtalsäure. Wandelt sich, mit alkoholischem Kali in Berührung, langsam in einen fast schwarzen Körper um, der beim Uebergiefsen mit Wasser oder beim Erwärmen mit Alkohol gelb wird und dann der Formel $C_{32}H_{22}O_5$ (s. S. 461) entspricht.

β-(Weiſse) Modifikation. Fast farblose Blättchen. Schmelzp.: 207—207,5°. Unlöslich in Lösungsmitteln. Wandelt sich, beim Sublimiren, leicht in das gewöhnliche Chinon (Schmelzp.: 110°) um. Wird von $KMnO_4$ nicht angegriffen; von CrO_3 und Essigsäure wird es langsam zu Benzoësäure oxydirt. Giebt mit alkoholischem Kali eine grüne Lösung, die ein Oxychinon (?) enthält.

Hydrophenylnaphtochinon $C_{16}H_{12}O_2 = C_{16}H_{10}(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Phenylnaphtochinon mit einer mäſsig koncentrirten Lösung von $SnCl_2$ oder mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) (ZINCKE, BREUER, *A.* 226, 31). — Nadeln oder Blätter, die sich, in feuchtem Zustande, rasch an der Luft oxydiren. Schmelzp.: 92—93°.

Diacetat $C_{20}H_{16}O_4 = C_{16}H_{10}(O.C_2H_3O)_2$. Feine, gelbliche, warzenförmig vereinigte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151,5—152,5° (ZINCKE, BREUER, *A.* 226, 31).

Phenylnaphtylchinhydron $C_{32}H_{22}O_4$. *D.* Durch Erhitzen von Phenylnaphtochinon mit wässriger, schwefliger Säure auf 120—130° (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 31). — Stahlblaue, dicke Nadeln (aus Benzol + und Ligroïn). Schmelzp.: 132—133°. Leicht löslich in Alkohol und in heiſsem Benzol, weniger in Ligroïn. Oxydirt sich, in alkoholischer Lösung, sofort zu Phenylnaphtochinon.

Ammoniakderivate des Phenylnaphtochinons. **Phenylnaphtochinonoxychinonimid** $C_{16}H_{11}NO_2 = C_{16}H_9(OH)\langle{}^{O}_{NH}$. *B.* Durch Stehenlassen einer, mit NH_3 versetzten, alkoholischen Lösung von Phenylnaphtochinon (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 38). $C_{16}H_{10}O_2 + NH_3 + O = C_{16}H_{11}NO_2 + H_2O$. — Rothe, glänzende, breite Blätter. Schmelzpunkt: 173,5—174°. Sublimirt unzersetzt in rothen Blättchen. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Aether und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$. Wird, beim Kochen mit Natronlauge, allmählich in NH_3 und Oxyphenylnaphtochinon zerlegt. Löst sich unzersetzt in kochender Salzsäure; beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° tritt aber glatte Spaltung in NH_3 und Oxyphenylnaphtochinon ein. (Das Oxychinonimid entsteht nicht beim Erhitzen von Oxyphenylnaphtochinon mit Ammoniak auf 150°).

Diacetat $C_{20}H_{15}NO_4 = C_{16}H_9(C_2H_3O)_2NO_2$. *D.* Durch Erhitzen vom Oxychinonimid mit Essigsäureanhydrid auf 160° (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 39). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200—201°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig und Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Oxyphenylnaphtochinonmethylimid $C_{17}H_{13}NO_2 = C_{16}H_9(OH)O.N(CH_3)$. *B.* Durch Vermischen des Chinons mit Methylaminlösung und etwas Natron. Man reinigt durch Lösen in konç. HCl, Fällen mit H_2O und Umkrystallisiren aus Alkohol (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 39). — Tiefrothe Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl und in koncentrirter Salzsäure mit rother Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Oxyphenylnaphtochinon und Methylamin.

Oxyphenylnaphtochinonäthylimid $C_{18}H_{15}NO_2 = C_{16}H_9(OH)O.N(C_2H_5)$. Dunkelbraune Nadeln. Schmelzp.: 129—130° (B., Z., *A.* 226, 40).

Oxyphenylnaphtochinonphenylimid $C_{22}H_{15}NO_2 = C_{16}H_9(OH)O.N(C_6H_5)$. Dunkelrothe Blättchen. Schmelzp.: 158—158,5° (B., Z., *A.* 226, 40). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol.

Oxyphenylnaphtochinontoluid $C_{23}H_{17}NO_2 = C_{16}H_9(OH)O.N(C_6H_4.CH_3)$.

a. o-Derivat. *B.* Aus dem Chinon und o-Toluidin (B., Z., *A.* 226, 41). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 107—108°.

b. p-Derivat. Braunviolette Nadeln. Schmelzp.: 145—155° (B., Z., *A.* 226, 41).

α-Oxyphenylnaphtochinonnaphtalid $C_{26}H_{17}NO_2 = C_{16}H_9(OH)O.N(C_{10}H_7)$. Rothbraune Krystalle. Schmelzp.: 148° (B., Z., *A.* 226, 41).

Oxyphenylnaphtochinon $C_{16}H_{10}O_3 = C_{16}H_9(OH)O_2$. *D.* Man erwärmt Phenylnaphtochinon mit verdünnter Natronlauge bis zu völliger Lösung, fällt mit HCl und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 32). — Goldglänzende Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143,5—144,5°. Sublimirt schwer und nur unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und in heiſsem Alkohol, weniger in Ligroïn und Essigsäure. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Wird von $KMnO_4$ und von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und Phtalsäure oxydirt. Wendet man eine alkalische Chamäleonlösung an, so entsteht keine Phtalsäure, sondern Benzoësäure und eine Säure $C_9H_6O_5$. Durch Erhitzen mit wässeriger, schwefliger Säure wird das Oxychinon in ein Oxychinhydron umgewandelt, das (aus Benzol) in dicken, stahlblauen Nadeln oder Blättern krystallisirt, bei 154—155° schmilzt und, in alkoholischer Lösung, sich wieder zum Oxychinon oxydirt.

Von Zinnchlorür und noch leichter von HJ wird das Oxychinon zu **Oxyphenylnaphtohydrochinon** oxydirt. Dieses bildet feine, lange Nadeln, die bei 72—73° schmelzen und, bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol, rasch wieder in das Oxychinon übergehen. — Das Oxychinon verbindet sich mit Basen. Die Alkalisalze sind tiefroth, in Wasser und Alkohol leicht, aber nicht in koncentrirter Alkalilauge löslich. Das Ca- und Ba-Salz krystallisiren, lösen sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und werden durch CO_2 nicht zersetzt. Die Salze der schweren Metalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

$Ca(C_{16}H_9O_3)_2$. Gleicht dem Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2$. Wird durch Lösen des Oxychinons in Barytwasser und Sättigen der Lösung mit CO_2 bereitet. Kleine, braune Nadeln oder dicke, fast schwarze Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Braunrother Niederschlag.

Acetat $C_{18}H_{12}O_4 = C_{16}H_9(C_2H_3O_2)O_2$. Kleine, gelbe, sechsseitige Täfelchen. Schmelzpunkt: 110—111° (B., Z., *A.* 226, 34). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

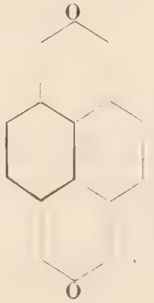
Benzoat $C_{23}H_{14}O_4 = C_{16}H_9(C_7H_5O_2)O_2$. Gelbe, monokline Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ (B., Z., *A.* 226, 34).

Verbindung $C_{32}H_{22}O_5 = [C_{16}H_9(OH)_2]_2O$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Oxyphenylnaphtochinonimid und besonders von Oxyphenylnaphtochinonmethylimid mit wässeriger, schwefliger Säure auf 130—140° (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 42). $2C_{16}H_{11}NO_2 + H_2O + 4H = C_{32}H_{22}O_5 + 2NH_3$. — Dunkle, stahlblaue Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 186 bis 187°. Löslich in Alkohol; liefert, bei längerem Kochen mit Alkohol, das Oxychinon $C_{16}H_{10}O_3$ (?).

Isomere Verbindung $C_{32}H_{22}O_5$. *B.* Bei längerem Stehen des polymeren α-Phenylnaphtochinons mit alkoholischem Kali (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 45). — Feine, gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Wenig löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$. Unlöslich in wässriger Kalilauge, löslich in alkoholischer Kalilauge. Liefert, mit Acetylchlorid, ein krystallisirtes, goldgelbes Acetylderivat.

I. Chinone $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Pyrenchinon $C_{16}H_8O_2$. *B.* Bei der Oxydation von Pyren durch CrO_3 (GRAEBE, *A.* 158, 295). — *D.* Man erwärmt ein Gemisch von 10 g Pyren, 15 g $K_2Cr_2O_7$ und 110 g H_2SO_4, verdünnt mit dem fünffachen Volumen Wasser, bis eine Reaktion eintritt, nach deren Beendigung man noch eine Stunde lang kocht. Dann fällt man mit Wasser, behandelt den Niederschlag ½ Tag lang bei 50° (BAMBERGER, PHILIP, *A.* 240, 166) mit verdünnter Sodalösung und krystallisirt das Ungelöste so oft aus Eisessig um, bis sich das Produkt (unter dem Mikroskop) frei von Pyren erweist (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 310). — Hellziegelrothe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 282°. Sublimirt nur zum geringeren Theile unzersetzt in hellpurpurrothen Nadeln. Löslich in $NaHSO_3$. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, ziemlich leicht in heißer Essigsäure, sehr leicht in Nitrobenzol. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz eines Tropfens NaOH, dunkelbordeauxroth, doch ändert sich diese Färbung, beim Schütteln mit Luft, nicht. Giebt mit o-Diaminen keine dem Chinoxalin analoge Verbindungen. Wird, bei vorsichtigem Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserstrome, zu Pyren reducirt. Mit NH_3 und Zinkstaub entsteht Hydropyrenchinon $C_{16}H_{10}O_2$. Pyren entsteht auch beim Glühen von Pyrenchinon mit Natronkalk. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, einen Körper $C_{14}H_5(NO)_2O_4$, der citronengelbe, mikroskopische Krystalle bildet, während beim Kochen mit einem Gemisch aus Eisessig und Salpetersäure rothe Nadeln $C_{14}H_6(NO_2)_2$ (?) entstehen (GOLDSCHMIEDT).

Konstitution:  (BAMBERGER, PHILIP, *A.* 240, 158).

Dibrompyrenchinon $C_{16}H_6Br_2O_2$. *D.* Man kocht Pyrenchinon mit Eisessig und Brom (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 317). — Chokoladenfarbiges, krümliches Pulver. Schmilzt nicht bei 310°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Tribrompyrenchinon $C_{16}H_5Br_3O_2$. *D.* Wie bei Dibrompyrenchinon (GOLDSCHMIEDT). — Rothes, undeutlich krystallisirendes Pulver (aus Eisessig). In Eisessig löslicher als das Dibromderivat.

Phenylennaphtylenoxydchinon $C_{16}H_8O_3$ s. Bd. II, S. 1002.

2. 2-p-Diphenylchinon $C_{18}H_{12}O_2 = \begin{matrix} CH.CO.C.C_6H_5 \\ C_6H_5.\ddot{C}-CO.\ddot{C}H \end{matrix}$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von (1 Thl.) Methylphenyldiketon $CH_3.CO.CO.C_6H_5$ mit (20 Thln.) Wasser und (2 Thln.) Natronlauge (von 10 %) und etwas rothem Blutlaugensalz (MÜLLER, PECHMANN, *B.* 22, 2131). Man erwärmt zuletzt 15 Minuten lang auf dem Wasserbade, extrahirt dreimal mit heifsem Benzol, verdunstet die Benzollösung, wäscht den Rückstand mit Aether und erwärmt ihn mit einem Gemisch von (6 Thln.) Alkohol und (3 Thln.) mäfsig verdünnter Salpetersäure, bis er eine rein gelbe Farbe angenommen hat. — Glänzende, orangegelbe Blätter (aus siedendem Eisessig). Schmelzp.: 214°. Schwer löslich in Alkohol, Aether u. s. w., leichter in Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe.

K. Chinone $C_nH_{2n-26}O_2$ bis $C_nH_{2n-28}O_2$.

I. Chinone $C_{18}H_{10}O_2$.

1. ***Chrysochinon*** $\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ \dot{C}_{10}H_6.\dot{C}O \end{matrix}$. *B.* Durch Eintragen von 100 g CrO_3, gelöst in 1000 g Eisessig, in ein Gemisch aus 50 g Chrysen $C_{18}H_{12}$ und 1000 g Eisessig (LIEBERMANN, *A.* 158, 309; BAMBERGER, BURGDORF, *B.* 23, 2437). Man fällt die Lösung mit Wasser, nimmt den Niederschlag in wenig kaltem Vitriol auf, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt das ausgefällte Chrysochinon wiederholt aus Benzol um. — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 235° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 284). Sublimirt in rothen Nadeln. Mäfsig löslich in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig; sehr schwer in Aether und CS_2. Löslich in Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe; auf Zusatz von Wasser wird das gelöste Chrysochinon gefällt, und die Lösung wird farblos (sehr empfindliche Reaktion). Geht, beim Glühen mit Zinkstaub, in Chrysen über. Wird von $KMnO_4$ zu Phtalsäure oxydirt. Beim Erhitzen von Chrysochinon mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 200° entstehen Dichlorchrysochinon und Dekachlorchrysen. Wandelt sich, beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge (LIEBERMANN) oder beim Erhitzen mit wässeriger, schwefliger Säure auf 100° (GRAEBE) in farbloses Chrysohydrochinon um. Dieses ist farblos, geht aber beim Erhitzen auf 200° oder durch Schütteln seiner Lösung in Vitriolöl wieder in Chrysochinon über. Geht, beim Kochen mit Alkalien, in Chrysoglykolsäure $C_{18}H_{12}O_3$ über. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Chrysensäure $C_{17}H_{12}O_2$. Beim Erhitzen mit Natronkalk, im Vakuum, entstehen β-Phenylnaphtalin und Chrysen. Liefert, mit Aethylendiamin, 1,4-Dihydrochrysopiazin $C_{20}H_{14}N_2$. Beim Glühen mit PbO entsteht Chrysoketon $C_{17}H_{10}O$. Verhält sich gegen o-Diamine (o-Toluylendiamine u. s. w.) ganz wie Phenanthrenchinon. Bildet mit Alkalidisulfiten farblose, in Wasser lösliche Verbindungen, die sich nur bei Gegenwart von Alkalidisulfit halten, beim Auswaschen mit reinem Wasser aber Chrysochinon abscheiden (GRAEBE, *B.* 7, 784) (Trennung des Chrysochinons vom Chrysen).

Benzenylaminochrysol $C_{25}H_{15}NO = C_{16}H_{10}\langle\begin{matrix} CO \\ \dot{C}N \end{matrix}\rangle C.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Chrysochinon mit Benzaldehyd und überschüssigem, koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 100° (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* 41, 157). Das Produkt wird mit Alkohol ausgekocht und aus Benzol umkrystallisirt. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 259 bis 265°. Unlöslich in Alkohol.

Dichlorchrysochinon $C_{18}H_8Cl_2O_2$. *D.* Durch Erhitzen von Chrysochinon mit (2 Mol.) PCl_5 und überschüssigem $POCl_3$ auf 200° (LIEBERMANN). — Hellgelbe Flocken. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in CS_2 und $POCl_3$.

Dibromchrysochinon $C_{18}H_8Br_2O_2$. *D.* Durch Uebergiefsen von Chrysochinon mit Brom (ADLER, *B.* 12, 1892). — Kleine, rothe Blättchen (aus CS_2). Schmelzp.: 160—165°. Löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Aether, ziemlich leicht in CS_2.

Nitrochrysochinon $C_{18}H_9NO_4 = C_{18}H_9(NO_2).O_2$. *B.* Aus Aminochrysen und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) (ABEGG, *B.* 24, 953). — Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 252°.

Dinitrochrysochinon $C_{18}H_8(NO_2)_2O_2$. *D.* Durch Auflösen von Chrysochinon in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ADLER). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 230°. Mäfsig löslich in kochendem Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und Aether.

Tetranitrochrysochinon $C_{18}H_6(NO_2)_4O_2$. *B.* Beim Uebergiefsen von Chrysochinon mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN). — Orangegelb; schwer löslich.

Aminochrysochinon $C_{18}H_{11}NO_2 = NH_2.C_{18}H_9.O_2$. *B.* Durch Oxydation von Aminochrysohydrochinon (ABEGG, *B.* 24, 954). — $(C_{18}H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{18}H_{11}NO_2.HJ$.

Chrysochinondisulfonsäure $C_{18}H_8O_2(HSO_3)_2$. — $Ba.C_{18}H_8S_2O_8$. Reguläre Oktaëder. Sehr unbeständig (ADLER).

2. ***Naphtanthrachinon*** $C_{10}H_6\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Behandeln von Naphtoyl-o-Benzoësäure mit Vitriolöl (ELBS, *B.* 19, 2209). $C_{18}H_{12}O_3 = C_{18}H_{10}O_2 + H_2O$. — Stark glänzende, tiefgelbe Körner oder Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 168°. Sublimirt leicht in tiefgelben Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether, besser in Aceton und Eisessig und noch leichter in $CHCl_3$ und Benzol; fast unlöslich in Ligroïn. Die alkoholische Lösung färbt sich, nach dem Zusatz von Natriumamalgam, beim Erwärmen roth; die Färbung verschwindet beim Umschütteln. Wird durch Kochen mit Zinkstaub und NH_3 zu Naphtanthracen $C_{18}H_{12}$ reducirt. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

2. 2-Naphtyl-1,4-Naphtochinon $C_{20}H_{12}O_2 = C_{10}H_7.C_{10}H_5.O_2$. *B.* Bei raschem Eintragen einer kochenden, eisessigsauren Lösung von 3 Thln. CrO_3 in eine kochende Lösung von 1 Thl. ββ-Binaphtyl in 150 Thln. Eisessig (CHATTAWAY, *Soc.* 67, 657). Man fällt durch viel Wasser. — Orangegelbe Nädelchen (aus Essigäther). Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in Alkohol, Essigäther und Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit indigoblauer Farbe. Beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge an der Luft entsteht Oxynaphtylnaphtochinon $C_{20}H_{12}O_3$.

3-Oxy-2-Naphtylnaphtochinon(1,4) $C_{20}H_{12}O_3 = C_{10}H_7.C_{10}H_4(OH).O_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Naphtylnaphtochinon mit Kalilauge (von 5 %) auf dem Wasserbade (CHATTAWAY, *Soc.* 67, 659). Man fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Hellrothes, Krystallpulver. Schmilzt gegen 187° unter Schwärzung. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen β-Naphtoësäure und wenig Phtalsäure.

Chinone $C_{20}H_{10}O_4$. a. **Di-2-Naphtodichinon(1,4).** $O_2.C_{10}H_5.C_{10}H_5.O_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben 2-Naphtyl-1,4-Naphtochinon, beim Eingiefsen, in vier Portionen, von 5 Thln. CrO_3 (gelöst in Eisessig) in ein Gemisch aus 1 Thl. ββ-Binaphtyl und 50 Thln. Eisessig (CHATTAWAY, *Soc.* 67, 661). Man kocht jedesmal einige Minuten lang und lässt ein Paar Stunden stehen. Dann giefst man in das fünffache Vol. Wasser und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um. — Hellbraunes Pulver. Schmilzt gegen 216—217°, unter Schwärzung. Sehr schwer löslich in Alkohol. Beim Kochen mit verd. Kalilauge an der Luft entsteht die Verbindung $C_{20}H_{10}O_6$ (s. u.).

3-Dioxy-Di-2-Naphtodichinon(1,4) $C_{20}H_{10}O_6 = O_2.C_{10}H_4(OH).C_{10}H_4(OH).O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dinaphtodichinon mit Kalilauge (von 5 %) auf dem Wasserbade (CHATTAWAY, *Soc.* 67, 662). Man fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Dunkelrothe Krusten (aus Alkohol). Schmilzt gegen 215°. Leicht löslich in Alkohol und Essigäther. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht Phtalsäure.

b. **Binaphtyldichinon** s. S. 396.

L. Chinone $C_nH_{2n-32}O_2$ bis $C_nH_{2n-38}O_2$.

1. Picechinon $C_{22}H_{12}O_2 = {\beta C_{10}H_6.CO \atop \beta C_{10}H_6.CO}$. *B.* Beim Kochen von Picen $C_{22}H_{14}$ mit CrO_3 und Essigsäure (BURG, *B.* 13, 1836). Man trägt, innerhalb 8—10 Stunden, die warme, eisessigsaure Lösung 35—40 g CrO_3 in ein kochendes Gemisch aus 30 g feingepulvertem Picen und 2 l Eisessig ein und filtrirt siedend heifs. Das auskrystallisirte Picenchinon wird mit verd. Sodalösung bei 50° extrahirt und dann wiederholt aus siedendem Eisessig umkrystallisirt (BAMBERGER, CHATTAWAY, *A.* 284, 64). — Ziegelrothes Krystallpulver (aus Eisessig). Sublimirt, nicht unzersetzt, in rothen Nadeln und Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Beim Destilliren über Natronkalk entstehen Picen und ββ-Binaphtyl. Beim Glühen mit PbO im Vakuum entstehen Picylenketon $C_{21}H_{12}O$, Picen und Picenhydrür. Beim Schmelzen mit Kali bildet sich Picylenketon und dann Picensäure $C_{21}H_{14}O_2$.

2. Chinon $C_{26}H_{18}O_2$. Verbindung $C_{26}H_{18}O_4$ s. Bd. II, S. 1040.

3. Chinon $C_{26}H_{16}O_2$.

Dihydrodiphenylenoxyanthrachinon $C_{26}H_{16}O_3 = C_6H_5.CH\langle\begin{matrix}CH:C-C_6H_3 & OC \\ & >CH \\ CH_2.C-C_6H_2(OH).CO\end{matrix}$. *B.* Bei vorsichtigem Schmelzen von (1 Thl.) Truxon (Bd. III, S. 170) mit (12—15 Thln.) Kali (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 23, 321). — Feine, graugelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 266°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösung in verd. Alkalien ist violettblau, die in Vitriolöl grüngelb.

Acetylderivat $C_{28}H_{18}O_4 = C_{26}H_{15}O_3.C_2H_3O$. Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 180° (LIEBERMANN, BERGAMI). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

4. Chinon $C_{32}H_{26}O_2$. *B.* Beim Behandeln des Kohlenwasserstoffes $C_{32}H_{28}$ mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY, *Soc.* 37, 713). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 180°. Mäfsig löslich in Alkohol.

M. Chinone mit vier Atomen Sauerstoff.

1. Chinon $C_{22}H_{14}O_4$.

Aethyliden-β-Dioxy-α-Naphtochinon $C_{22}H_{14}O_6 = CH_3.CH[C_{10}H_4(OH).O_2]_2$. *B.* Bei fünfstündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von 5 g 2-Oxy-α-Naphtochinon mit 50 ccm konc. Aldehyd und 50 ccm Alkohol (HOOKER, CARNELL, *Soc.* 65, 82). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 190°.

Anhydrid $C_{22}H_{12}O_5$. *B.* Bei 10 Min. langem Stehen von 2,5 g Aethylidendioxynaphtochinon mit 15 ccm Vitriolöl (HOOKER, CARNELL). — Orangefarbene Nadeln (aus Essigsäure). Geht, beim Kochen mit verd. Kalilauge, wieder in Aethylidendioxynaphtochinon über. Beim Kochen (2 g) mit 1 g 3,4-Diaminotoluolhydrochlorid, 3 g krystallisirtem Natriumacetat und 70 ccm Essigsäure entsteht das **Azin** $C_{29}H_{18}N_2O_3$ (orangegelbe Nädelchen).

2. Chinon $C_{25}H_{20}O_4$.

Isoamyliden-β-Dioxy-α-Naphtochinon $C_{25}H_{20}O_6 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH[C_{10}H_4(OH).O_2]_2$. **Anhydrid** $C_{25}H_{18}O_5$. *B.* Bei dreistündigem Kochen von 3 g 2-Oxy-α-Naphtochinon mit 3 ccm Isovaleraldehyd und 9 ccm Alkohol entsteht offenbar das Chinon $C_{25}H_{10}O_6$ (HOOKER, CARNELL, *Soc.* 65, 84). Man verdunstet zur Trockne, löst den Rückstand in 20 ccm heifser Essigsäure und versetzt die eiskalt gehaltene Lösung mit einem abgekühlten Gemisch aus 20 ccm Essigsäure und 60 ccm Vitriolöl. Man giefst, nach einigen Minuten, in viel Wasser. — Orangefarbene Nädelchen (aus Essigsäure). Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 200°. Liefert, beim Kochen, mit 3,4-Diaminotoluol (+ Essigsäure das in orangefarbenen Nadeln krystallisirende **Azin** $C_{32}H_{24}N_2O_3$.

3. Chinon $C_{27}H_{16}O_4$.

Benzylidendioxynaphtochinon, Benzal-Dis-Oxynaphtochinon $C_{27}H_{16}O_6 = C_6H_5.CH[C_{10}H_4(OH).O_2]_2$. *B.* Bei ¾stündigem Kochen von 8 g β-Oxy-α-Naphtochinon mit 8 g Benzaldehyd und 24 ccm Alkohol (ZINCKE, THELEN, *B.* 21, 2203; HOOKER, CARNELL, *Soc.* 65, 79). Man fällt durch 160 ccm Alkohol und krystallisirt das ausgeschiedene Produkt wiederholt aus Alkohol um. — Hellgelbe, kleine Nadeln. Schmizt, rasch erhitzt, gegen 230°. Kaum löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit konc. HCl (+ Eisessig) entsteht ein Anhydrid. Liefert mit Phenylhydrazin das **Hydrazid** $C_6H_5.CH(C_{16}H_{11}N_2O_2)_2$. — Das charakteristische **Dinatriumsalz** ist ein schwer lösliches, dunkelkarminrothes Krystallpulver.

Anhydrid $C_{27}H_{14}O_5$. *B.* Man tröpfelt 2,5 ccm konc. HCl in ein kochendes Gemisch aus 4 g Benzylidendioxynaphtochinon und 50 ccm Eisessig (HOOKER, CARNELL, *Soc.* 65, 81). — Orangerothe, mikroskopische Prismen. Schwärzt sich gegen 245°. Fast unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w. Wird durch verd. Alkalien in Benzylidendioxynaphtochinon zurückverwandelt. Beim Erhitzen von 2 g des Anhydrids mit 1 g 3,4-Diaminotoluol, 3 g krystallisirtes Natriumacetat und 70 ccm Essigsäure entsteht ein **Azin** $C_{34}H_{20}N_2O_3$ (orangegelbe, mikroskopische Nadeln; schmilzt nicht bei 245°).

XI. Campherarten.

A. Campher $C_nH_{2n}O$.

I. Verbindungen $C_{10}H_{20}O$.

1. ***d-Citronellol*** $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.OH$. *V.* Im Rosenöl, Pelargoniumöl, Geraniumöl (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 924, vgl. HESSE, *J. pr.* [2] 50, 472; 53, 238). — *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 1000 Thln. Natriumamalgam (von 5 %) und 150 Thln. Eisessig in die stets schwach sauer gehaltene Lösung von 50 Thln. Citronellal in 650 Thln. absol. Alkohol (DODGE, *Am.* 11, 463; TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 906). Man kocht das mit 50—60 Thln. KOH versetzte Produkt einige Stunden lang, versetzt mit Wasser, und destillirt mit Wasserdampf. — Siedep.: 117—118° bei 17 mm; 108—109° bei 10 mm; spec. Gew. = 0,8565 bei 17,5°; $[\alpha]_D$ = 4° bei 17,5°; n_D = 1,456 59. Beim Behandeln mit $KMnO_4$-Lösung, und dann mit CrO_3 (+ H_2SO_4) entstehen d-3-Methyladipinsäure und Aceton.

Nachweis und Trennung von Geraniol. Man trägt die stark gekühlte Lösung von 100 g Citronellaöl oder Geraniol in 100 Thln. absol. Aether in das auf —10° abgekühlte Gemenge aus 60 Thln. PCl_3 und 100 Thln. absol. Aether allmählich ein, giefst, nach 4—5 Tagen, auf Eis, und schüttelt die mit Eiswasser gewaschene ätherische Lösung mit verd. Natronlauge aus, wobei eine saure Citronellolverbindung ausgezogen wird. Im Aether bleiben die Zersetzungsprodukte des Geraniols. Man erwärmt die wässerige Schicht mit starker Kalilauge (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 921).

Citronellylformiat siedet bei 97—100° bei 10 mm (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 907).

Citronellylacetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}.OC_2H_3O$. Siedep.: 119—121° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,8928 bei 17,5°; $[\alpha]_D$ = + 2,37° bei 17,5°; n_D = 1,4456 bei 17,5° (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 907).

2. ***l-Citronellol, Rhodinol.*** *V.* Im türkischen Rosenöl; im Geraniumöl; im Pelargoniumöl (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 923). — Siedep.: 113—114° bei 15 mm; $[\alpha]_D$ = —4° 20′; spec. Gew. = 0,8612 bei 20°; n_D = 1,457 89. Riecht rosenartig. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ und dann mit CrO_3 entsteht l-β-Methyladipinsäure.

3. ***Dihydroisothujol.*** *B.* Bei allmählichem Eintragen von 20 g Natrium in eine siedende Lösung von 25 g Isothujon in 200 ccm absol. Alkohol (WALLACH, *A.* 286, 104). — Terpineolartig riechender Syrup. Siedep.: 211—212°; spec. Gew. = 0,9015 bei 20°; n_D = 1,463 06. Wird von CrO_3 zu Thujamenthon $C_{10}H_{18}O$ oxydirt.

4. ***Menthol, Pfefferminzcampher, Terpanol*** $(CH_3)_2CH.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH(OH)\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3 = (CH_3)_2.CH.CH\left\langle\begin{matrix}CH(OH).CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$. *V.* Im Pfefferminzöl, das durch Destillation des frischen, in die Blüthe schiefsenden Krautes von Mentha piperita mit Wasser gewonnen wird. Das Oel ist ein Gemenge von Menthol und einem flüssigen Terpen $C_{10}H_{16}$ (DUMAS, *A.* 6, 252; BLANCHET, SELL, *A.* 6, 291; WALTER, *A.* 28, 312; 32, 288; KANE, *A.* 32, 285). Man unterscheidet im Handel amerikanisches, deutsches und englisches (Cambridge-, Mitcham-) Oel. Letzteres ist das geschätzteste. Enthält ein Pfefferminzöl nur wenig Terpen — wie das chinesische und japanesische —, so ist es bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallinisch. Es findet eine ausgedehnte Verwendung in der Parfümerie. — *B.* Entsteht, neben Menthen (s. d.), beim Erwärmen auf 100° von salzsaurem l-Menthylamin mit KNO_2 (KISHNER, *Ж.* 27, 474). Beim Behandeln von Pulegon $C_{10}H_{16}O$, in ätherischer Lösung, mit Natrium (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* 262, 32). — *D.* Man scheidet das Menthol aus dem Pfefferminzöl durch Abkühlen oder durch fraktionnirte Destillation ab. In letzterem Falle geht zunächst das Terpen über. Behandelt man die flüssigen Antheile des Pfefferminzöles, in ätherischer Lösung, mit (2 At.) Natrium, so entsteht eine weitere Menge Menthol (BECKMANN, *J.* 1887, 1472). — Nach Pfefferminzöl riechende Säulen. Schmelzp.: 42°; (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 504; ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* 41, 50). Siedep.: 210° (OPPENHEIM, *A.* 120, 351). Spec. Gew. = 0,890 bei 15° (MORIYA, *Soc.* 39, 77). Linksdrehend; $[\alpha]_D$ = —59,6° (OPPENHEIM). Für eine 10procentige alkoholische Lösung ist bei 18° $[\alpha]_D$ = —50,1° und für eine 5procentige bei 22° $[\alpha]_D$ = —49,4° (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 438). Molekularbrechungsvermögen = 79,37 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Verbrennungswärme (für 1 Mol. in Grammen) = 1509,1 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [5] 23, 387). Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* 27, 2106. Geschwindigkeit der Aetherbildung: DOBROCHOTOW, *Ж.* 27, 544. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alko-

hol, Aether, CS_2, Ligroïn, Eisessig, koncentrirter Salzsäure. Natrium (1 Atom) löst sich in geschmolzenem Menthol unter Wasserstoffentwickelung. P_2O_5 bewirkt Spaltung in Wasser und Menthen. Mit PCl_5 entsteht Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$. Bei der Oxydation mit CrO_3 (und Eisessig) entstehen Menthon und Oxymenthylsäure $C_{10}H_{18}O_3$. Beim Erhitzen mit wasser freiem $CuSO_4$ auf 260° entsteht Cymol (BRÜHL, *B.* 24, 3375). Mit angesäuerter Chamäleonlösung entsteht Oxymenthylsäure, ferner CO_2, Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure und γ-Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 440). Liefert, mit Vitriolöl, leicht Menthen $C_{10}H_{18}$ (BECKMANN, *A.* 250, 358), Hexahydrocymol und Cymol (WAGNER, *B.* 27, 1638). Beim Erwärmen von Menthol mit dem 5fachen Volumen rauchender Salpetersäure wird ein explosives Oel $C_{10}H_{19}.NO_2$ (?) gebildet, vom spec. Gew. = 1,061 bei 15°, das mit Alkohol und Aether mischbar ist, sich aber nicht in Wasser löst; von Zink und Schwefelsäure wird es in Menthylamin $C_{10}H_{19}.NH_2$ übergeführt. Wendet man 20 Volume rauchende Salpetersäure auf 1 Vol. Menthon an, so entsteht eine zweibasische Säure $C_5H_8O_4$, die wie Normalbrenzweinsäure bei 96,5° schmilzt und sich in Wasser und Alkohol löst, deren Baryum- und Silbersalz aber schwer lösliche Niederschläge sind (M.). Brom, in eine eisessigsaure Menthollösung eingetragen, scheidet das sehr unbeständige, ölige Bromid $C_{10}H_{19}Br$ aus (M.). Beim Kochen von 3 Thln. Menthol mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Behandeln des Produktes mit Natron wird wesentlich ein Terpen $C_{10}H_{16}$ erhalten, dem kleine Mengen $C_{10}H_{18}$ oder $C_{10}H_{20}$ beigemengt sind. [Das Terpen siedet bei 168,6° (kor.), hat ein spec. Gew. = 0,8254 bei 0°/4°; $[\alpha]_j$ = + 5,2° (ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* 41, 50).] Bei 200° wird Menthol von HJ zu Menthonaphten $C_{10}H_{20}$ reducirt. Menthol verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 499).

Aus dem Verhalten gegen Essigsäure (Anfangsgeschwindigkeit der Bildung von Mentholacetat u. s. w.) folgert MENSCHUTKIN (*Ж.* 13, 569), dass das Menthol ein sekundärer Alkohol ist.

Aus der Molekularrefraktion des Menthols folgt, dass im Menthol die Kohlenstoffatome unter einander einfach gebunden sind (KANNONIKOW, *Ж.* 13, 278).

Menthylchlorid $C_{10}H_{19}Cl$. *D.* Entsteht, neben Menthen, durch Behandeln von Menthol mit PCl_5 (WALTER, *A.* 32, 292; BERKENHEIM, *B.* 25, 686; KONDAKOW, *B.* 28, 1619). Durch Erhitzen von Menthol mit konc. Salzsäure auf 100° (OPPENHEIM). Bei 6stündigem Erhitzen auf 205° von 1 Mol. Menthomenthen mit 1 Mol. (bei 0° gesättigter) Salzsäure (KONDAKOW). — Flüssig. Siedep.: 209,5—210,5°; spec. Gew. = 0,9565 bei 0°; = 0,947 bei 15° (B.). Siedep.: 110° bei 35 mm; n_D = 1,46603 (JÜNGER, KLAGES, *B.* 29, 317). Siedep.: 87,5—90° bei 13 mm; spec. Gew. = 0,956 bei 0°; 0,944 bei 23° (KONDAKOW). Wird von NH_3, K_2S u. s. w. sehr langsam angegriffen, unter Abscheidung von Menthen. Auch mit Zinkstaub (+ Essigsäure) entsteht Menthen. Liefert, bei der Reduktion mit Natrium (+ Alkohol), Hexahydrocymol. Setzt sich mit Natriummenthol um in Menthen und Menthol. $C_{10}H_{19}Cl + C_{10}H_{19}ONa = C_{10}H_{18} + C_{10}H_{20}O + NaCl$. Giebt mit Brom moschusartig riechende Krystalle $C_{10}H_{14}Br_5Cl$ (OPPENHEIM, *A.* 130, 177).

Identisch mit Menthenhydrochlorid (s. Bd. II, S. 19).

Menthylbromid, Menthenhydrobromid $C_{10}H_{19}Br$. *A.* Aus Menthen und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (KONDAKOW, *B.* 28, 1620). Aus Menthol und HBr oder PBr_5 (K.). — Siedep.: 100—103° bei 13 mm; spec. Gew. = 1,176 bei 0°; 1,158 bei 23° (KONDAKOW). Siedep.: 128—130° bei 38 mm; spec. Gew. = 1,1505 bei 20/0°; $[\alpha]_D$ = 34,18° (KIJNER).

Menthyljodid $C_{10}H_{19}J$. *B.* Durch Erhitzen von Terpinhydrat mit (8 Thln.) konc. HJ auf 100° (BOUCHARDAT, LAFONT, *J.* 1881, 905; BERKENHEIM, *B.* 25, 696). — Flüssig. Siedep.: 138—142° bei 30 mm; spec. Gew. = 1,370 bei 15°. Liefert, mit Silberacetat, einen Ester $C_2H_3O_2.C_{10}H_{19}$ und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 168—170°; spec. Gew. = 0,813 bei 21°). Zerfällt, mit alkoholischem Schwefelkalium, in HJ und Menthen (OPPENHEIM).

Aethylmethyläther $C_{12}H_{24}O = C_2H_5O.C_{10}H_{19}$. Flüssig. Siedep.: 211,5—212,5° (i. D.) bei 750 mm; 103,5—104,5° bei 24 mm; spec. Gew. = 0,8513 bei 20°/4; Brechungsvermögen u. s. w.: BRÜHL, *B.* 24, 3376, 3703.

Tetramenthylsilikat $C_{40}H_{76}SiO_4 = Si(OC_{10}H_{19})_4$. *B.* Aus Menthol und $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* 18, 1695). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 82°; Siedep.: 350° bei 155 mm. Leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, schwer in Alkohol.

Acetat $C_{12}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{19}$. *D.* Durch Erhitzen von Menthol mit Essigsäure oder mit Essigsäureanhydrid auf 150° (OPPENHEIM, *A.* 120, 351). — Flüssig. Siedep.: 222 bis 224° (O.). Siedep.: 227—228°; spec. Gew. = 0,925 bei 20/0°; $[\alpha]_D$ = —79,26° (KISHNER, *Ж.* 27, 480).

Butyrat $C_{14}H_{26}O_2 = C_4H_7O_2.C_{10}H_{19}$. Flüssig. Siedep.: 230—240° (OPPENHEIM).

Carbonat $C_{21}H_{38}O_3 = CO_3(C_{10}H_{19})_2$. *B.* Entsteht, neben Mentholurethan, bei der Einwirkung von Cyan oder Chlorcyan auf Natriummenthol (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 469). — *D.* Man löst 1 Thl. Natrium in einer warmen Lösung von 10 Thln. Menthol in 20 Thln. Toluol, lässt erkalten und leitet dann Cyan oder CNCl ein, bis Bräunung eintritt. Man giebt nun Wasser hinzu und destillirt das Toluol mit den Wasserdämpfen ab. Die zurückbleibenden Krystalle löst man in heifsem Alkohol; beim Erkalten krystallisirt Mentholurethan aus. Das Filtrat davon wird verdunstet und der Rückstand anhaltend mit Wasser destillirt. Hierbei hinterbleibt Mentholcarbonat, das man aus Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende Blättchen (aus Alkohol); schiefe, rhombische Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 105°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Wird durch alkoholisches Kali bei 100° in CO_2 und Menthol zerlegt; dasselbe bewirkt alkoholisches Ammoniak, aber erst bei 175°.

Mentholurethan $C_{11}H_{21}NO_2 = NH_2.CO_2.C_{10}H_{19}$. *B.* Siehe Mentholcarbonat (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 464). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Sublimirt schon bei 100°. Linksdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 0,58 und t° = 21° ist $[\alpha]_D = -85{,}11°$. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, CS_2 und in kochendem Eisessig. Essigsäureanhydrid wirkt erst bei 130° ein und bewirkt dann Spaltung in Acetamid, CO_2 und Mentholacetat. Zerfällt oberhalb 200° unter Bildung von Cyanursäure. Zerfällt, beim Erwärmen mit (1 Mol.) alkoholischen Kalis, in Menthol und Kaliumcyanat. Beim Erhitzen mit (3 Thln.) Benzaldehyd und 10—15 Thln. koncentrirter Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{29}H_{46}N_2O_4$, die (aus Alkohol) in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und bei 143° schmilzt.

Phenylmenthylurethan $C_{17}H_{25}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Menthol und Phenylcarbonimid (LEUCKART, *B.* 20, 115). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°.

Menthylxanthogensäure $C_{11}H_{20}S_2O = C_{10}H_{19}O.CS.SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Mentholnatrium und CS_2 (BAMBERGER, LODTER, *B.* 23, 213). — Oel. — $Cu.C_{11}H_{19}S_2O$. Eigelbes Krystallpulver (aus CS_2 + Ligroïn). Mol. Drehungsvermögen [M]d = —212,33° (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* 14, 397).

Tolylcarbamidsaures Menthyl $C_{18}H_{27}NO_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CO_2.C_{10}H_{19}$.

a. o-Derivat. Mol. Drehungsvermögen [M]d = —190,39° (GOLDSCHMIDT, FREUND, *Ph. Ch.* 14, 397).

b. m-Derivat. Mol. Drehungsvermögen [M]d = —206,44° (G., F.).

c. p-Derivat. Mol. Drehungsvermögen [M]d = —208,94° (G., F.).

Bernsteinsäuremonomenthylester $C_{14}H_{24}O_4 = CO_2H.C_2H_4.CO_2.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Menthol und (1 Mol.) Bernsteinsäureanhydrid bei 110° (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 483). Man löst das Produkt in Alkohol, verdunstet die alkoholische Lösung und kocht den Rückstand mit Sodalösung. Hierbei bleibt Bernsteinsäuredimenthylester ungelöst; die Sodalösung fällt man mit Essigsäure. — Krystallinische Masse (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°. Für die Lösung in Benzol und bei p = 1,375 und t = 20° ist $[\alpha]_D = -59{,}63°$. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kochendem Wasser. — $Ag.C_{14}H_{23}O_4$. Niederschlag. Krystallisirt, aus heifsem Wasser, in kleinen Nadeln.

Dimenthylester $C_{24}H_{42}O_4 = C_4H_4O_4(C_{10}H_{19})_2$. *B.* Aus Bernsteinsäure und 2 Mol. Menthol bei 150° (ARTH). — Trimetrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°. Für die Lösung in Benzol und bei p = 1,87, t = 20° ist $[\alpha]_D = -81{,}52°$. Zerfällt, beim Erhitzen im Rohr auf 220°, in Bernsteinsäure und Menthen $C_{10}H_{18}$.

Menthylbenzoat $C_{17}H_{24}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus Menthol und Benzoësäure bei 170° (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 479). — Trimetrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°. Für die Lösung in Benzol und bei p = 0,953, t = 20° ist $[\alpha]_D = -90{,}92°$.

Phtalsäuremonomenthylester $C_{18}H_{24}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CO_2.C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 1 Mol. Menthol bei 110° (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 487). — Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 110°. Für die Lösung in Benzol und für p = 1,575 und t = 20° ist $[\alpha]_D = -105{,}55°$. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $Mg(C_{18}H_{23}O_4)_2$. Glänzende Blättchen, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Dimenthylester $C_{28}H_{42}O_4 = C_8H_4O_4(C_{10}H_{19})_2$. *B.* Aus Phtalsäureanhydrid und 2 Mol. Menthol bei 140° (ARTH). — Blättchen (aus Alkohol), trimetrische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 133°. Für die Lösung in Benzol und bei p = 2,006, t = 20° ist $[\alpha]_D = -94{,}72°$. Wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in Aether.

Amino(4)-Menthol, Methyl-1-Methoäthyl-4-Amino-4-Cyclohexanol(5) $C_{10}H_{21}NO$ $= (CH_3)_2.CH.C(NH_2)\langle{}^{CH(OH).CH_2}_{CH_2 \quad CH_2}\rangle CH.CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Eisenfeile in die Lösung von Amino-4-Menthon in Essigsäure (von 20%) (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 29, 927). — Siedep.: 125° bei 12 mm. Zieht begierig CO_2 an.

Acetat $C_{12}H_{23}NO_3 = C_{10}H_{20}NO.C_2H_3O_2$. Feine Nadeln (aus ligroïnhaltigem Benzol). Schmelzp.: 137° (TIEMANN, KRÜGER).

5. ***Tertiäres Menthol.*** *B.* Man erhitzt ½ Stunde lang auf 80° 1 Thl. Menthen (dargestellt aus Menthylchlorid und Kaliumphenolat) mit 2 Thln. Trichloressigsäure, lässt über Nacht stehen und verseift den gebildeten Ester durch alkoholisches Kali (REYCHLER, MASON, *Bl.* [3] 15, 967). — Flüssig. Siedep.: 102,5—105° bei 22 mm; spec. Gew. = 0,8999 bei 22°. Brechungskoëfficient n = 1,45979. Inaktiv. Verbindet sich weit langsamer mit Säuren, als das (natürliche) Menthol.

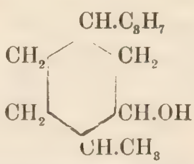
6. ***Methyl-1-Isopropylcyclohexanol(1)*** $CH_3.CH\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle C(OH).CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Menthen und Menthol, beim Erhitzen von salpetrigsaurem l-Menthylamin auf 145° (KISHNER, *Ж.* 27, 477). Man destillirt das Produkt im Vakuum, und kocht den bei 114—116° bei 28 mm siedendem Antheil mit alkoholischer Kalilauge. — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 208—211°; spec. Gew. = 0,8970 bei 15/15°; 0,8943 bei 20/0°; $[\alpha]_D = -26,91°$.

Das Acetat siedet bei 223—227°; spec. Gew. = 0,9222 bei 20/20°; $[\alpha]_D = -41,91°$ (KISHNER).

7. ***Tetrahydrocarveol, 2-Oxyhexahydro-4-Cymol*** $CH_3.CH\langle{}^{CH(OH).CH_2}_{CH_2 \quad CH_2}\rangle CH.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von 20 g Natrium in eine Lösung von 20 g Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$ in 100 g absol. Alkohol (WALLACH, *A.* 277, 130). Bei der Reduktion von Carvotanaceton (WALLACH, *B.* 28, 1959). — Oel. Siedep.: 220°. Spec. Gew. = 0,90 bei 23°. Brechungsquotient $n_D = 1,46246$. Beim Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 200° entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, der bei 175—176° siedet. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entsteht 2-Ketohexahydro-p-Cymol $C_{10}H_{18}O$.

Ein isomeres Tetrahydrocarveol entsteht bei der Reduktion von Tetrahydrocarvon mit Natrium (+ Alkohol) (WALLACH, *A.* 287, 378). Entsteht auch, neben anderen Verbindungen, bei der Reduktion von Phellandrennitrit mit Natrium (+ Alkohol) (W.). Aus der Base $C_{10}H_{21}N$ (aus Phellandrennitrit) und HNO_2 (W.). — Siedep.: 100—104° bei 12 mm.

8. ***Tetrahydrocarvotanaceton***



(?). *B.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von 5 g Carvotanaceton in 25 g absol. Alkohol mit 5 g Natrium (SEMMLER, *B.* 27, 896). Man destillirt das Produkt im Dampfstrom über. — Dickes Oel. Siedep.: 219—220°. Spec. Gew. = 0,9014 bei 17°. Brechungsquotient $n_D = 1,4685$.

9. ***Tetrahydroisocampher.*** *B.* Man gießt die Lösung von 3 g Isocampher in 60 g absol. Alkohol auf 9 g Natrium (ANGELI, RIMINI, *G.* 26 [2] 39). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft. Beim Behandeln mit Chromsäuregemisch entsteht Dihydroisocampher.

B. Campherarten $C_nH_{2n-2}O$.

I. Campherarten $C_{10}H_{18}O = C_{10}H_{17}.OH$.

1. ***Aurantiol.*** *V.* Als Acetat im Petitgrainöl (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1186). — Flüssig. Siedep.: 93—95° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,8691 bei 20°. Brechungsquotient $n_D = 1,4682$. Linksdrehend.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}O.C_2H_3O$. Oel. Siedep.: 102—106° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,8988 bei 20° (SEMMLER, TIEMANN).

2. ***Rechts-Borneol*** $(CH_3)_2.CH.C\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH(OH)}\rangle C.CH_3 = {}^{CH_3.CH.CH_2.CH.CH_3}_{CH_3.CH.CH.CH_2.CH.OH}$ (?).

V. In den Markhöhlungen der alten Stämme von Dryobalanops camphora (Borneo, nördliches Sumatra). Wird durch mechanisches Auslesen des zerspalteten Stammes erhalten (PELOUZE, *A.* 40, 326). Im Rosmarinöl (BRUYLANTS, *J.* 1879, 944) neben Links-Borneol und Campher (HALLER, *A. ch.* [6] 27, 413). In der Wurzel von Aristolochia serpentaria (SPICA, *G.* 17, 314). Im Rainfarnöl (von Tanacetum vulgare). — *B.* Beim Destilliren von 4 Thln. Bernstein mit 1 Thl. KOH und viel Wasser (BERTHELOT, BUIGNET, *A.* 115, 245) entsteht wenig eines Gemenges aus d-Borneol und weniger l-Borneol (HALLER, *A. ch.* [6] 27, 409). Beim Erhitzen von Campher mit alkoholischem Kali auf 180° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 56, 78) oder beim Behandeln von Campher mit Natrium (BAUBIGNY, *Z.* 1866, 408; 1867, 71; 1868, 208, 481, 687). $2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H_{17}O.Na + C_{10}H_{15}O.Na$. Im letzteren Falle entsteht zugleich etwas Linksborneol. — *D.:* KACHLER, *A.* 197, 99; MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 38. Man trägt 6 Thle. Natrium (anfangs in Stücken von 0,1 bis 0,2 g) in eine abgekühlte Lösung von 10 Thln. Campher in 50 Thln. Alkohol ein, versetzt die Lösung mit Wasser und krystallisirt das gefällte Borneol aus Ligroïn um (JACKSON, *Am.* 6, 406; IMMENDORFF, *B.* 17, 1038). WALLACH (*A.* 230, 225) trägt, innerhalb einer Stunde und ohne zu kühlen, 60 g Natrium in die Lösung von 50 g Campher in 500 ccm Alkohol (von 96 %) ein und befördert die Auflösung des Natriums schliefslich durch Zusatz von etwa 50 ccm Wasser. Darstellung von (aktivem und inaktivem) Borneol aus Campher: HALLER, *A. ch.* [6] 27, 416; BRÜHL, *B.* 24, 3384. — Die Reindarstellung des natürlichen Borneols wird am besten durch Sublimiren bewerkstelligt. — Hexagonale (TRAUBE, *J. pr.* [2] 49, 3) Blättchen (aus Ligroïn); sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 203 bis 204° (vgl. (HALLER, *A. ch.* [6] 27, 395). Siedep.: 211—212°. Spec. Gew. = 0,8083 bei 209,7° (KUHARA, *Am.* 11, 246). Spec. Gew. = 1,011 (PLOWMAN, *J.* 1874, 537). Molek.-Verbrennungswärme = 1464,7 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 18, 389). Riecht nach Campher und Pfeffer; schmeckt brennend. Eine Lösung von 154 g Borneol in 1 l Essigäther lenkt in einer Röhre von 200,7 mm bei 20° die Polarisationsebene um + 11,9° ab (KACHLER). $[\alpha]_D = +37°$ (MONTGOLFIER, *B.* 10, 729); Molekularbrechungsvermögen = 76,56 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Geschwindigkeit der Aetherbildung: DOBROCHOTOW, *Ж.* 27, 344. Löst sich bei 0° in 10—11 Thln. Ligroïn und $6^1/_2$—7 Thln. Benzol; bei 20° in 6 Thln. Ligroïn und $4-4^1/_2$ Thln. Benzol (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 49, 11). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von gewöhnlicher Salpetersäure lebhaft oxydirt, unter Bildung zunächst von Laurineencampher $C_{10}H_{16}O$ und dann von Camphersäure u. s. w. Zerfällt, beim Behandeln mit P_2O_5, in Wasser und Camphen $C_{10}H_{16}$. Wird, beim Kochen mit $ZnCl_2$ (und Alkohol), nicht verändert. Beim Behandeln mit Weingeist (+ Vitriolöl) entsteht kein Bornyläthyläther. Verbindet sich mit Säuren unter Wasseraustritt. Liefert mit Natrium das Salz $C_{10}H_{17}.ONa$, welches sich aus der Benzollösung in sechsseitigen Blättchen abscheidet (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 235) und mit CO_2 zu borneolkohlensaurem Natrium verbindet. Beim Einleiten von Cyangas in eine Lösung von Natriumborneol in Toluol und Behandeln des Produktes mit Wasser entstehen Cyanborneol und Borneolcarbonat. Borneol verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 499).

Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Borneol in Ligroïn scheiden sich gelbrothe Blätter oder Nadeln des sehr unbeständigen Bromids $C_{10}H_{16}O.Br_2$ ab (WALLACH, *A.* 230, 226). Kalilauge oder Alkohol zerlegen das Bromid unter Bildung von Borneol und Campher. Bleibt das Bromid unter Ligroïn stehen, so zerfällt es unter Bildung von Hydrobromidborneol $(C_{10}H_{18}O)_2.HBr$, das auch direkt als krystallinischer Niederschlag ausfällt, beim Einleiten von HBr in eine Lösung von Borneol in Ligroïn. Durch Alkohol wird dem Hydrobromid aller Bromwasserstoff entzogen (WALLACH, *A.* 230, 226).

Hydrojodid $(C_{10}H_{18}O)_2.HJ$. *B.* Beim Einleiten von HJ in eine Lösung von Borneol in Ligroïn (WALLACH, *A.* 230, 230). — Krystalle. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Verbindung mit Bromal $C_{10}H_{18}O + CBr_3.CHO$. Prismen. Schmelzp.: 98—99° (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 49, 6).

Methyläther $C_{11}H_{20}O = CH_3O.C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Natriumborneol und Methyljodid (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 299). — Flüssig. Siedep.: 194,5° (kor.) bei 733 mm (B.). Siedep.: 96,5—99,5° bei 38 mm; spec. Gew. = 0,9162 bei 20°/4°; Brechungsvermögen: BRÜHL, *B.* 24, 3714. Löst sich in kalter Salpetersäure unter Bildung von Laurineencampher.

Aethyläther $C_{12}H_{22}O = C_2H_5O.C_{10}H_{17}$. a. α-Derivat. Flüssig (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 481). Siedep.: 204—204,5° (i. D.) bei 750 mm (BRÜHL, *B.* 24, 3378); Siedep.: 97° bei 20 mm; spec. Gew. = 0,9008 bei 20°/4°; Brechungsvermögen u. s. w.: BRÜHL, *B.* 24, 3713.

b. β-Derivat. *B.* Beim Erhitzen von linksdrehendem, salzsaurem Camphen $C_{10}H_{16}$.HCl mit einer alkoholischen Kaliumacetatlösung auf 150° (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.* 47,

490). — Bleibt bei —50° flüssig. Siedep.: 205—208°; 115—120° bei 50 mm; spec. Gew. = 0,9495 bei 0°. $[\alpha]_D$ = + 26°30′. Wird von alkoholischem Kali nicht verändert. Mit konz. HCl entstehen bei 100° C_2H_5Cl und inaktives $C_{10}H_{16}.HCl$. Salpetersäure erzeugt Campher $C_{10}H_{16}O$ und Oxalsäure.

Benzyläther $C_{17}H_{24}O = C_{10}H_{17}O.CH_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 50—52°; Siedep.: 215 bis 216° bei 70 mm (Haller, *B.* 24 [2] 431).

Methylenäther $C_{21}H_{36}O_2 = CH_2(OC_{10}H_{17})_2$. Trimetrische (Wülfing, *B.* 24, 3715) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 167—168°; Siedep.: 150—160° bei 30 mm (Brühl, *B.* 24, 3379). Spec. Gew. = 1,0735; Brechungsvermögen u. s. w.: Brühl, *B.* 24, 3718.

Borneoläther $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$. *V.* Im ätherischen Oel der Wurzel von Valeriana officinalis (Bruylants, *B.* 11, 456). — Flüssig. Siedep.: 285—290°. Wird von schmelzendem Kali nicht angegriffen.

Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Borneol mit 8—10 Thln. rauchender Salzsäure auf 100° (Berthelot, *A.* 112, 366). Beim Behandeln von Borneol mit PCl_5 (Kachler, *A.* 197, 93). — *D.* Man trägt (zu je 5—8 g) 45 g Borneol in ein Gemisch aus 60 g PCl_5 und 80 ccm sehr niedrig siedendem Ligroïn ein, indem man jedesmal abwartet, bis die Entwickelung von HCl aufhört. Dann schüttelt man das Produkt mit $^1/_2$ l Wasser und verdunstet die abgehobene Ligroïnlösung an der Luft (Wallach, *A.* 230, 231). — Campherartige Masse, riecht durchdringend nach Terpentinöl und Campher. Schmelzp.: 157°. Sehr flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und noch mehr in Aether und Ligroïn. Linksdrehend. Zerfällt äufserst leicht in HCl und festes Camphen $C_{10}H_{16}$; die Spaltung ist eine vollkommene beim Erhitzen mit 40 Thln. Wasser, im Rohr, auf 90 bis 95°. Dabei entsteht zugleich eine kleine Menge Borneol (Kachler, Spitzer, *A.* 200, 342; Riban, *A. ch.* [5] 6, 382). Wird, durch Erhitzen mit Natriumäthylat oder Anilin, in HCl und Camphen zerlegt. Beim Destilliren über CaO entsteht nur wenig festes Camphen. Beim Behandeln mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, wird Camphen abgespalten; lässt man aber Natrium auf eine kochende Benzollösung von Borneolchlorid einwirken, so werden Camphen und Hydrocamphen $C_{10}H_{18}$ gebildet (Kachler, Spitzer, *M.* 1, 588). Chlor wirkt substituirend und erzeugt $C_{10}H_{16}Cl_2$ identisch mit dem Produkt aus Laurineencampher (s. d.) und PCl_5. Mit Eisessig entsteht Isobornylacetat (Jünger, Klages, *B.* 29, 544). Bei der Destillation des aus Bornylchlorid und Brom (+ $CHCl_3$) erhaltenen Produkts mit Chinolin entsteht Bromcamphen.

Bornylbromid $C_{10}H_{17}Br$. *D.* Aus Borneol und HBr (Kachler, *A.* 197, 98). — Aehnelt dem Chlorid. Schmelzp.: 74—75°. Bei der Destillation des aus Bornylbromid und Brom (+ $CHCl_3$) erhaltenen Produkts mit Chinolin entsteht Bromcamphen.

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = CHO_2.C_{10}H_{17}$. *V.* Im Baldrianöl (Bruylants). — Flüssig. Siedep.: 225—230° (B.); 98—99° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,017 bei 15° (Bertram, Walbaum, *J. pr.* [2] 49, 7).

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. *V.* Im Baldrianöl (Bruylants, *B.* 11, 456). — *B.* Beim Erhitzen von 3 Thln. Borneol mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 150° (Montgolfier, *A. ch.* [5] 14, 50). Aus Bornylchlorid und Silberacetat bei 70° (Kachler, Spitzer, *A.* 200, 352). — Schmelzp.: 29° (Bertram, Walbaum, *B.* 26 [2] 685). Siedep.: 221° (K., S.); 227° (M.); 106—107° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,991 bei 15° (Bertram, Walbaum, *J. pr.* [2] 49, 7). Bleibt lange flüssig. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Campher und Oxyisocampheracetat (s. Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$).

Isovalerianat $C_{15}H_{26}O_2 = C_5H_9O_2.C_{10}H_{17}$. *V.* Im Baldrianöl (Bruylants, *B.* 11, 456). — Flüssig. Siedep.: 255—260°.

Stearat $C_{28}H_{52}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_{10}H_{17}$. *D.* Durch Erhitzen von Borneol mit Stearinsäure auf 200° (Berthelot, *A.* 112, 366). — Zähflüssiges Oel, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Borneolkohlensäure $C_{11}H_{18}O_3 = C_{10}H_{17}O.CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Borneolnatrium und CO_2 (Baubigny, *Z.* 1868, 299). — *D.* Man löst (5 g) Borneol in (20 g) Xylol, giebt (1 g) Natrium hinzu und leitet in die auf 130° erhitzte Lösung CO_2 ein (Kachler, Spitzer, *M.* 2, 236). — Das Natriumsalz $C_{11}H_{17}O_3.Na$ ist krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Die Lösung scheidet bald Borneol ab; diese Zersetzung erfolgt sofort beim Hinzufügen von Säuren.

Carbonat $C_{21}H_{34}O_3 = CO_3(C_{10}H_{17})_2$. *B.* Entsteht, neben Cyanborneol, beim Einleiten von Cyangas in eine Lösung von Natriumborneol in Toluol (Haller, *Bl.* 37, 410). Man behandelt das Produkt mit Wasser, destillirt das Toluol und freie Borneol ab und entzieht dem Rückstande, durch kochendes Wasser, das Cyanborneol. Das ungelöste

Borneolcarbonat löst man in kochendem Alkohol. — Blättchen oder hexagonale Tafeln. Schmelzp.: 215°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Campholurethan $C_{11}H_{19}NO_2 = NH_2.CO_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Behandeln von Natriumborneol oder Natriumcampher mit Cyan (HALLER, *Dissertation*, Nancy 1879). Aus Natriumborneol und CNCl (HALLER, *J.* 1882, 393). — *D.* Man sättigt eine mit Natrium behandelte Toluollösung von Campher mit Cyan, wäscht das Produkt erst mit Wasser und dann mit Natronlauge, um den Cyancampher zu entfernen. Die Toluollösung wird abdestillirt und der Rückstand mit heifsem Wasser ausgezogen. — Derbe, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Sublimirt schon bei 100°. Zerfällt, beim Erhitzen auf 200°, in Borneol und Cyanursäure. Fast unlöslich in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Wird durch Kochen mit (alkoholischem) Kali nicht verändert. Beim Schmelzen mit Kali entstehen NH_3, KCNO und Camphol. Wird von trockenem Chlorwasserstoffgase in NH_4Cl und ein Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (?) zerlegt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140°, in CO_2, Acetamid und Borneolacetat. Verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt.

Benzylidencampholurethan $C_{29}H_{42}N_2O_4 = C_6H_5.CH(NH.CO_2.C_{10}H_{17})_2$. *B.* Aus Campholurethan und Bittermandelöl, in ätherischer Lösung und in Gegenwart von HCl (HALLER, *J.* 1882, 393). — Kleine, glänzende Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 185—187°. Wird durch kochendes Wasser zersetzt.

Phenylbornylurethan $C_{17}H_{23}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Aus Borneol und Phenylcarbonimid (LEUCKART, *B.* 20, 45). — Nadeln. Schmelzp.: 133°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn. Optisches Drehungsvermögen der isomeren Phenylbornylurethane: HALLER, *B.* 23 [2] 148.

Bornylxanthogensäure $C_{11}H_{18}S_2O = C_{10}H_{17}.O.CS.SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Borneolnatrium und CS_2 (BAMBERGER, LODTER, *B.* 23, 214). — $Cu.C_{11}H_{17}S_2O$. Eigelbes Krystallpulver (aus CS_2).

Saures Borneolsuccinat $C_{14}H_{22}O_4 = CO_2H.C_2H_4.CO_2.C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 58°; $[\alpha]_D$ = +35,59° (HALLER, *B.* 22 [2] 255).

Neutrales Succinat $C_4H_4O_4(C_{10}H_{17})_2$. Schmelzp.: 83,7°; $[\alpha]_D$ = +42,05° (HALLER).

+ **Camphersäureborneolester** $C_{20}H_{32}O_4 = CO_2H.C_8H_{14}.CO_2.C_{10}H_{17}$. a. Aus d-Borneol. — Warzen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 176—177°; $[\alpha]_D$ = 31—40° (HALLER, *B.* 23 [2] 284).

b. Aus l-Borneol. Schmelzp.: 164—166° (H.).

+ **Camphersäurediborneolester** $C_{30}H_{48}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(C_{10}H_{17})_2$. a. Aus d-Borneol. Schmelzp.: 102—128°; $[\alpha]_D$ = 30—52° (HALLER).

b. Aus l-Borneol. Schmelzp.: 122° (H.

Borneolbenzoat $C_{17}H_{22}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 25,5° (HALLER, *B.* 22 [2] 575). Für d-Borneolbenzoat ist $[\alpha]_D$ = +43,92° und für l-Borneolbenzoat = —44,18° (H.).

Saures Borneolphtalat $CO_2H.C_6H_4.CO_2.C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 164,5°; $[\alpha]_D$ = +58,38° (HALLER).

Neutrales Phtalat $C_8H_4O_4(C_{10}H_{17})_2$. Schmelzp.: 101°; $[\alpha]_D$ = +79,54° (HALLER).

Borneolschwefelsäure. Das Salz $C_{10}H_{17}SO_4.K$ entsteht beim Erhitzen der Terpentinölverbindung $C_{20}H_{32}.H_2SO_4$ mit alkoholischem Kali auf 150° (BOUCHARDAT, LAFONT, *J.* 1887, 722). Dasselbe bildet Blättchen, die sich wenig in kaltem Wasser lösen.

3. ***Links-Borneol.*** *V.* Im ätherischen Oele der Baldrianwurzel (GERHARDT, *A.* 45, 34; HALLER, *A. ch.* [6] 27, 396), an Ameisensäure, Essigsäure und Isovaleriansäure gebunden (BRUYLANTS, *B.* 11, 455). Im Fuselöle des Branntweins, welches durch Gährung des in der Krappwurzel enthaltenen Zuckers bereitet wird (JEANJEAN, *A.* 101, 95). Im Ngaïcampher (von Blumea balsamifera *C. D.*; in China zur Fabrikation von Tusche benutzt (HANBURY, *J.* 1874, 537). Das Oel aus Abies canadensis *L.* enthält viel Linksborneolacetat (BERTRAM, WALBAUM, *B.* 26 [2] 685). Auch im Oel von Abies pectinata *D. C.*, von Picea vulgaris, Pinus Pumilio ist l-Bornylacetat enthalten (B., W.). — *B.* Entsteht, neben Rechtsborneol, beim Behandeln von Laurineencampher mit Natrium (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 21). Durch zweistündiges Erhitzen auf 210° von g Linkscampher mit der Lösung von 0,75 g Natrium in 30 g absol. Alkohol (HALLER). Ein Ester des l-Borneols entsteht beim Vermischen von 100 g Pinen mit 50 g Trichloressigsäure (REYCHLER, *Bl.* [3] 15, 368). — Kleine, reguläre Krystalle (FLÜCKIGER, *J.* 1874, 538). Gleicht ganz dem Borneol. Spec. Gew. = 1,02 (HANBURY). Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, linksdrehenden Campher. Schmelzp.: 208,8°; $[\alpha]_D$ = —37,77° (HALLER, *J.* 1886, 1666).

Bleibt ein Vol. (französisches) linksdrehendes Terpentinöl 6 Monate lang mit 3 Vol. Eisessig, in der Kälte, in Berührung, so entstehen drei isomere **Borneol (?)-Acetate** $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$ (BOUCHARDAT, LAFONT, *A. ch.* [6] 9, 518). Rechtsdrehendes Terpentinöl verhält sich gegen Essigsäure genau wie linksdrehendes (LAFONT, *A. ch.* [6] 15, 166). Erhitzt man das Gemisch aus 1 Thl. (linksdrehendem) Terpentinöl und 2 Thln. Essigsäure 64 Stunden lang auf 100°, im Rohr, so entstehen dieselben Acetate, sowie ein linksdrehendes Terpilen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 178°; $[\alpha]_D = -80,5°$) (BOUCHARDAT, LAFONT, *A. ch.* [6] 16, 242). Man destillirt das Produkt erst an der Luft bis 180° und dann bei 10 mm. Hierbei geht erst das Rechts-Acetat, dann das α-Acetat bei 95—105° (bei 10 mm) über. Es hat ein spec. Gew. = 0,9820 bei 0°; 0,970 bei 15°; 0,943 bei 50°; 0,901 bei 100°. $[\alpha]_D = +3,3°$. Verbindet sich nicht mit HCl. — Das β-Acetat siedet bei 10 mm bei 115°; spec. Gew. = 0,982 bei 0°; 0,9699 bei 15°; 0,9438 bei 50°; 0,9022 bei 100°. Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft. $[\alpha]_D = -58,4°$. Liefert mit Salzsäuregas, in der Kälte, das krystallisirte Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 46—48°). Erhitzt man je 1 Thl. der Acetate mit 1 Thl. KOH und 5—6 Thln. Alkohol 10 Stunden lang, im Rohr, auf 100°, so entstehen die freien Borneole (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.* 45, 296).

Bei mehrwöchentlichem Stehen von linksdrehendem Terpentinöl mit krystallisirter Ameisensäure entsteht wesentlich **β-Formiat** $CHO_2.C_{10}H_{17}$ (LAFONT, *A. ch.* [6] 15, 185). Dasselbe ist flüssig; Siedep.: 135—138° bei 40 mm; spec. Gew. = 0,9986 bei 0°; $[\alpha]_D = -69°25'$. Wird von Salzsäuregas in Ameisensäure und $C_{10}H_{16}.2HCl$ zerlegt. Rechtsdrehendes Terpentinöl liefert mit Ameisensäure, in der Kälte, ein rechtsdrehendes Formiat $CHO_2.C_{10}H_{17}$; $[\alpha]_D = 16°33'$ (LAFONT).

Das α-Borneol krystallisirt. Schmelzp.: 196°. Siedet bei 99—102° bei 10 mm. $[\alpha]_D = -31$ bis 32°. Absorbirt, in der Kälte, kein HCl; beim Erhitzen mit 12 Thln. rauchender Salzsäure, im Rohr, auf 100°, entsteht ein krystallisirtes Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. Wird von Salpetersäure in linksdrehenden Campher $C_{10}H_{16}O$ übergeführt.

Identisch mit **Links-Borneol**.

Das β-Borneol (Links-Terpineol) ist dickflüssig. Erstarrt bei —50° und schmilzt dann bei 33°. Siedep.: 99—105° bei 10 mm; Siedep.: bei 218°. Spec. Gew. = 0,961 bei 0°; 0,950 bei 15°; 0,924 bei 50°; 0,880 bei 100°. $[\alpha]_D = -86°38'$. Liefert mit HCl ein krystallisirtes Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. Salpetersäure wirkt heftig ein, erzeugt aber keinen Campher.

Identisch mit —Terpineol (?).

Das Acetat desselben (?) Linksborneols entsteht bei 48stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Linkscamphen mit $1^1/_2$ Thln. Eisessig (LAFONT, *A. ch.* [6] 15, 149).

Das **Acetat** (aus l-Camphen) $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$ ist flüssig. Es siedet nicht unzersetzt bei 225°. Siedep.: 123—127,5° bei 35 mm; spec. Gew. = 1,002 bei 0°; $[\alpha]_D = +19, 45°$. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali wird daraus Linksborneol abgeschieden, das bei 211° schmilzt; $[\alpha]_D = -20,2°$.

Carbonat $C_{21}H_{34}O_3 = CO_3(C_{10}H_{17})_2$. *B.* Entsteht wie das rechtsdrehende Carbonat, aber unter Anwendung von Linksborneol (aus Ngaicampher) (HALLER, *Bl.* 41, 329). — Gleicht ganz dem rechtsdrehenden Carbonat. Schmelzp.: 220—227°.

l-Campholurethan $C_{11}H_{19}NO_2 = NH_2.CO_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Erhitzen von trockenem Cyan in ein vorher bereitetes Gemisch aus 50 g Linksborneol 150 g Toluol und 6 g Natrium (HALLER, *Bl.* 41, 328). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser), monokline Krystalle. Schmelzp.: 126—127°. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -29,9°$.

Saures Borneolsuccinat $CO_2H.C_2H_4.CO_2.C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 50°; $[\alpha]_D = -35,74°$ (HALLER, *B.* 22 [2] 255).

Neutrales Succinat $C_4H_4O_4(C_{10}H_{17})_2$. Schmelzp.: 83,7°; $[\alpha]_D = -42,39°$ (HALLER).

Saures Borneolphtalat $CO_2H.C_6H_4.CO_2.C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 164,5°; $[\alpha]_D = -58,27°$ (HALLER).

Neutrales Phtalat $C_8H_4O_4(C_{10}H_{17})_2$. Schmelzp.: 101,1°; $[\alpha]_D = -79,14°$ (HALLER).

Camphersäureester, Benzoësäureester s. o.

4. ***Inaktives Borneol.*** *B.* Bei der Destillation von Rohcolophen (Produkt der Einwirkung von Vitriolöl auf Terpentinöl) (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1755). Durch Vermischen von d- und l-Borneol (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 26). Aus inaktivem Campher und Natriumäthylat bei 210° (HALLER, *A. ch.* [6] 27, 429). — Schmelzpunkt: 210,5° (H.). Mol.-Verbrennungswärme = 1473,8 Cal (LUGININ, *Ph. Ch.* 3, 237). Entspricht ganz dem gewöhnlichen Borneol, ist aber optisch inaktiv.

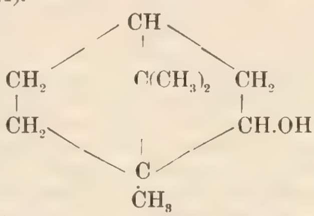
Das Acetat desselben (?) Borneols entsteht beim Erhitzen von festem Terpentinölhydrochlorid mit Natriumacetat und Eisessig auf 200° (MARSH, STOCKDALE, *Soc.* 57, 963).

Bornyläther $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$. *B.* Man tröpfelt 1 Thl. Vitriolöl in 10 Thle. abgekühltes, inaktives Camphen, lässt 24 Stunden stehen, gießt dann in viel Wasser und fraktionnirt, das gefällte Oel (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.* [3] 11, 902). — Lange Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 90—91°; Siedep.: 322°. Beim Erhitzen mit konz. HCl auf 150° entsteht salzsaures Camphen. Salpetersäure oxydirt zu inaktivem Campher.

5. ***Camphenol.*** Das Acetat desselben (?) inaktiven α-Borneols entsteht beim Erhitzen von Terecamphen mit Eisessig auf 150° (BOUCHARDAT, LAFONT, *A. ch.* [6] 9, 509). — Federförmige Krystalle. Schmelzp.: 185,5—190°; Siedep.: 208—211°. Sublimirt leicht. Inaktiv. Verbindet sich mit höchst concentrirter Salzsäure, bei 100°, zu dem bei 207° siedenden **Chlorid** $C_{10}H_{17}Cl$.

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = CHO_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Bei 30tägigem Stehen von 2 Thln. inaktivem Camphen mit 1 Thl. absoluter Ameisensäure (LAFONT, *A. ch.* [6] 15, 167). — Flüssig. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 220°. Spec. Gew. = 1,0206 0°. Wird von Salzsäuregas, in der Kälte, nicht angegriffen. Durch alkoholisches Kali wird, bei 100°, inaktives Camphenol abgespalten.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. Flüssig. Siedep.: 215°; spec. Gew. = 0,977 bei 0° (BOUCHARDAT, LAFONT).

6. ***Isoborneol***  *B.* Entsteht, neben d-Borneol, beim Behandeln von Campher mit Natrium (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 49, 15). Das Acetat entsteht bei 2—3stündigem Erwärmen auf 50 bis 60° von 100 g Camphen mit 250 g Eisessig und 10 g Schwefelsäure (von 50 %) (*B.*, W.). Isobornylacetat entsteht aus Camphenhydrochlorid oder Bornylchlorid und Eisessig (JÜNGER, KLAGES, *B.* 29, 544). — Hexagonale (TRAUBE, *J. pr.* [2] 49, 4) Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 216°. Schmilzt, in beiderseitig geschlossenem Rohr, bei 212°. Sublimirt äußerst leicht. Für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = +4,71°$, für die Lösung in Benzol ist $[\alpha]_D = +2,88°$. Löst sich bei 0° in 4—4½ Thln. Ligroïn und 2½ Thln. Benzol, bei 20° in 2½ Thln. Ligroïn und 1½—2 Thln. Benzol. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Beim Kochen mit Chlorzink und Benzol und auch bei mehrstündigem Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht Camphen. Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht gewöhnlicher Campher. Verbindet sich mit Bromal.

Verbindung mit Bromal $C_{10}H_{18}O + CBr_3.CHO$. Schmelzp.: 71—72° (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 49, 7).

Methyläther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}.O.CH_3$. Bei einstündigem Kochen von 60 g Isoborneol mit 120 g Holzgeist und 30 g Vitriolöl (BERTRAM, WALBAUM). — Oel. Siedep.: 192—193°; 77° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,9265 bei 15°.

Aethyläther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}.O.C_2H_5$. Oel. Siedep.: 203—204°; spec. Gew. = 0,907 bei 15° (BERTRAM, WALBAUM).

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = H.CO_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Erwärmen von 50 g Isoborneol mit 100 g Ameisensäure (spec. Gew. = 1,22) und 2 g Vitriolöl (BERTRAM, WALBAUM). — Flüssig. Siedep.: 100° bei 14 mm. Spec. Gew. = 1,017 bei 15°.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3.CO_2.C_{10}H_{17}$. Flüssig. Siedep.: 107° bei 13 mm; spec. Gew. = 0,9905 bei 15° (BERTRAM, WALBAUM).

Phenylcarbamidsäureisobornylester $C_{17}H_{23}NO_2 = C_6H_5.NH.CO_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Stehen eines Gemisches aus gleichen Mol. Isoborneol und Phenylcarbonimid (BERTRAM, WALBAUM). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 138—139°. Schwer löslich in Ligroïn.

Saures Borneolsuccinat $CO_2H.C_2H_4.CO_2.C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 56,5° (HALLER, *B.* 22, [2] 255).

Neutrales Succinat $C_4H_4O_4(C_{10}H_{17})_2$. Schmelzp.: 82,28° (HALLER).

Saures Borneolphtalat $CO_2H.C_6H_4.CO_2.C_{10}H_{17}$. Schmelzp.: 158,34° (HALLER).

Neutrales Phtalat $C_8H_4O_4(C_{10}H_{17})_2$. Schmelzp.: 118° HALLER).

7. ***Cineol, Cajeputol, Terpan, Eucalyptol*** (Oleum cinae)

$(CH_3)_2CH.C{<}\begin{matrix}CH_2.CH_2\\O\\CH_2.CH_2\end{matrix}{>}C.CH_3 = (CH_3)_2.CH.C{<}\begin{matrix}O\\CH.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}{>}CH.CH_3$. *V.* Bildet den Hauptbestandtheil des Wurmsamenöls (KRAUT, *J.* 1862, 460; KRAUT, WAHLFORSS, *A.* 128, 293; HELL, STÜRCKE, *B.* 17, 1970; WALLACH, BRASS, *A.* 225, 291; vgl. VOELCKEL, *A.* 87, 312; FAUST, HOMEYER, *B.* 7, 1429). Im Cajeputöl (WALLACH, *A.* 225, 315; vgl. SCHMIDT, *J.* 1860, 480; WRIGHT, LAMBERT, *B.* 7, 598). Im Eucalyptusöl (JAHNS, *B.* 17, 2943); im Rosmarinöl (WEBER, *A.* 238, 95). Im Lorbeeröle und Salbeiöle (WALLACH, *A.* 252, 95). Im Spiköle (VOIRY, BOUCHARDAT, *B.* 21 [2] 236). Im Niauliöle aus den Blättern von Melaleuca viridis (BERTRAND, *Bl.* [3] 9, 435). Im Galgantöle (s. d.), im Lavendelöle (?). — *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Terpilenol mit wässeriger Phosphorsäure (spec. Gew. = 1,12) (WALLACH, *A.* 239, 21). Entsteht auch, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf Terpinhydrat (W., *A.* 239, 18; BOUCHARDAT, VOIRY, *A. ch.* [6] 16, 252). — *D.* Wurmsamenöl wird durch Destillation von Wurmsamen (die unaufgeschlossenen Blüthenköpfchen von Artemisiaarten) mit Wasser erhalten. Zur Reindarstellung des Cineols leitet man in abgekühltes Wurmsamenöl (Siedep.: 175 bis 180°) Salzsäuregas, presst die sich ausscheidenden Krystalle ab und zerlegt sie mit Wasser. Das hierbei regenerirte Cineol wird mit alkoholischem Kali erwärmt und dann mit Wasserdampf destillirt (WALLACH, BRASS, *A.* 225, 294). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei —1 bis —3° (B., V.). Siedep.: 176°; spec. Gew. = 0,9267 bei 20°; Brechungsexponent n_C = 1,4559 (WALLACH, *A.* 245, 195; vgl. FAUST, HOMEYER, *B.* 7, 1427). Siedep.: 172,5°; spec. Gew. = 0,9275 bei 16°; 0,8981 bei 50°; = 0,8553 bei 100° (HELL, STÜRCKE, *B.* 17, 1971; WALLACH, BRASS, *A.* 225, 295). Mol.-Verbrennungswärme = 1460,1 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 18, 401). Inaktiv. Molekularbrechungsvermögen = 45,56 (GLADSTONE, *Soc.* 45, 241). Liefert, bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure, Oxalsäure. Zerfällt mit P_2O_5 in Wasser, Dipentin und Dicinen $C_{20}H_{32}$. Absorbirt Salzsäuregas (VÖLCKEL, A. 87, 315) und bildet, in der Kälte, die krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}O.HCl$ (HELL, RITTER, *B.* 17, 1977), welche, durch Wasser, sofort in ihre Bestandtheile zerfällt. Leitet man trockenes Salzsäuregas bei 40—50° in Cineol, so entsteht Dipentindihydrochlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Volume Cineol und Ligroïn fällt die krystallisirte Verbindung $(C_{10}H_{18}O)_2.HCl$ aus (WALLACH, BRASS). Dieselbe wird durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt und zerfällt, bei der Destillation, in HCl, Wasser und Dipentin. Auch mit HBr liefert Cineol eine krystallisirte Verbindung; mit HJ entsteht Dipentindihydrojodid $C_{10}H_{18}J_2$. Cineol bildet mit Brom und Jod krystallisirte Additionsprodukte $C_{10}H_{18}OBr_2$ und $C_{10}H_{18}O.J_2$. Beim Schütteln cineolhaltigen Oeles mit einer gesättigten Jodjodkaliumlösung scheidet sich ein Brei grünlichglänzender Kryställchen aus (Nachweis von Cineol). Beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure entstehen Terpinen und Terpinolen. Natrium wirkt nicht ein auf Cineol; ebenso PCl_5 oder Benzoylchlorid, in der Kälte. In höherer Temperatur spalten PCl_5 oder C_7H_5OCl Wasser aus Cineol ab. Cineol verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$, CO_2, Oxalsäure und Essigsäure (WALLACH, GILDEMEISTER, *A.* 246, 268). Die Cineolsäure lässt sich weiter in m-Dihydroxylol und m-Xylol überführen.

Cineolbromid $C_{10}H_{18}O.Br_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in gut gekühltes und mit Ligroïn verdünntes Cineol (WRIGHT, LAMBERT, *B.* 7, 598; WALLACH, BRASS, *A.* 225, 303). — Kurze, rothe Prismen oder Nadeln. Sehr unbeständig. Unlöslich in Wasser. Regenerirt mit alkoholischem Kali Cineol. Zerfällt, beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr, in H_2O, Cinen und Tetrabromcinen $C_{10}H_{12}Br_4$.

Wendet man weniger Brom an, so erhält man das Bromid $(C_{10}H_{18}O)_2.Br_2$ in Nadeln (WALLACH, *A.* 230, 228).

Cineoljodid $C_{10}H_{18}O.J_2$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Cineol und Jod in Ligroïn (WALLACH, BRASS, *A.* 225, 306; vgl. HIRZEL, *J.* 1855, 655; KRAUT, WAHLFORSS, *A.* 128, 294). — Lange Nadeln. Beständiger als das Bromid.

Cineolhydrobromid $C_{10}H_{18}O.HBr$. *B.* Beim Einleiten von HBr in abgekühltes Wurmsamenöl, bis zur Krystallbildung (HELL, RITTER, *B.* 17, 2609). — Krystallmasse. Schmelzp.: 56—57° (WALLACH, GILDEMEISTER, *A.* 246, 281). Zerfließt schnell an der Luft. Wird durch überschüssigen Bromwasserstoff in Cinendihydrobromid $C_{10}H_{18}Br_2$ umgewandelt.

8. ***Citronellal*** $(CH_3)_2.C{:}CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CHO$. *V.* Im Citronellalöl (von Andropogon Nardus *L.*, Ceylon, Singapore) (DODGE, *Am.* 11, 460; 12, 553; vgl. WRIGHT, *J.* 1875, 852; GLADSTONE, *J.* 1872, 815). Im Oleum Citri (DOEBNER, *B.* 27, 2027). Im

Mellissenöl, im Oel von Eucalyptus maculata var. citriodora u. s. w. (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 904; vgl. KREMERS, *Am.* 14, 204). — *D.* Man schüttelt die Lösung von (1 Vol.) Citronellaöl in (1 Vol.) Aether mit $NaHSO_3$-Lösung, kühlt sofort ab, wäscht die nach einigen Stunden abgepressten Krystalle mit Aether und zerlegt die mit Wasser angeriebene und mit Aether überschichtete Doppelverbindung durch allmähliches Zusetzen von überschüssiger, verd. Natronlauge (T., SCHM.). — Flüssig. Siedep.: 205—208°; 103—105° bei 25 mm; spec. Gew. = 0,8560 bei 20°; 0,8538 bei 17,5°; $[\alpha]_D = + 12,5°$; $n_D = 1,4481$. Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf, beim Erhitzen des Bromids entsteht Cymol. Ammoniakalisches Ag_2O erzeugt Citronellasäure $C_{10}H_{18}O_2$. Wird von P_2O_5 in ein Terpen umgewandelt; daneben entsteht die Säure $C_{20}H_{19}PO_4$. Bei der Reduktion, in alkoholischer Lösung, entstand einmal ein Alkohol, der, bei der Oxydation, das Keton $C_{12}H_{22}O_2$ lieferte. Beim Behandeln mit $KMnO_4$-Lösung, und dann mit CrO_3 (+ H_2SO_4), entstehen d-β-Methyladipinsäure und Aceton. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 190° entsteht Isopulegolacetat. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

Citronellaloxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}.N.OH$. Siedep.: 135—136° bei 14 mm; spec. Gew. = 0,9055 bei 20°; Brechungskoëfficient n_D = 1,4763 (SEMMLER, *B.* 26, 2255). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Citronellasäurenitril $C_{10}H_{17}N$. Beim Stehen mit H_2SO_4 entsteht Amino-4-Menthon.

Citronellalphosphorsäure $C_{20}H_{19}PO_4 = C_{19}H_{17}.CH\langle{O \atop O}\rangle PO.OH$. *B.* Man übergiefst 5 g P_2O_5 mit 20 ccm Benzol und giebt 31 ccm (mit Wasser gesättigten) Aether hinzu. Sobald die Bildung von HPO_3 beendet ist, giefst man die Flüssigkeit ab, tröpfelt auf den Rückstand 20 g Citronellaöl und lässt einige Stunden bei 70° stehen. Man übersättigt dann mit Soda, entfernt das überflüssige Oel, schüttelt die alkalische Lösung mit Aether aus und fällt sie dann durch HCl (DODGE, *Am.* 12, 555). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Rechtsdrehend. Wird beim Erwärmen mit Alkalien zerlegt.

9. ***Coriandrol, Corianderöl*** $C_7H_{13}.C.CH(CH_3).OH$ (?). *D.* Durch Destillation der zerstofsenen Früchte von Coriandrum sativum (KAWALIER, *J.* 1852, 624; GROSSER, *B.* 14, 2485). — Siedet, nicht ganz unzersetzt, bei 194—198°; siedet unzersetzt bei 85—90° bei 20 mm; spec. Gew. = 0,8679 bei 20°; Brechungsexponent n_D = 1,4652 bei 20° (SEMMLER, *B.* 24, 206). Nimmt direkt 4 Atome Brom auf. Liefert, beim Schütteln mit H_2SO_4 (von 5%), Terpinhydrat. Bei der Destillation liefert es ein bei 165—170° siedendes Kondensationsprodukt $C_{20}H_{34}O$ und ein bei 190—196° siedendes Oel $(C_{10}H_{18}O)_x$. Natrium löst sich in Corianderöl unter Bildung von $Na.C_{10}H_{17}O$, das, auf Zusatz von Salzsäure, das Kondensationsprodukt $C_{20}H_{34}O$, abscheidet. Erhitzt man Corianderöl mit Natrium auf 150—170°, so resultirt ein Harz aus welchem, durch Salzsäure, ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 178—180°) und Polyterpene abgeschieden werden. Terpen und Polyterpene entstehen auch durch zweitägiges Erhitzen von Corianderöl, im Rohr, auf 200°. Durch P_2O_5 wird Corianderöl in Wasser und ein Terpen zerlegt. Verdünnte Salpetersäure wirkt explosionsartig auf Corianderöl ein. Mit stark verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung entstehen CO_2, Essigsäure und Oxalsäure. Mit Chamäleonlösung (ohne Zusatz von Alkali) wird zunächst ein Keton $C_{10}H_{16}O$ gebildet, das, durch mehr $KMnO_4$, zu CO_2, Essigsäure, Dimethylbernsteinsäure und Oxalsäure oxydirt wird. Corianderöl absorbirt lebhaft HCl und HJ unter Bildung von $C_{10}H_{17}Cl$ und $C_{10}H_{17}J$. Beim Erhitzen mit Eisessig auf 150—180° entsteht das Anhydrid $C_{20}H_{34}O$, während beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130—140° ein nicht unzersetzt bei 228—236° siedendes Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$ gebildet wird (GR.).

Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$. *D.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in abgekühltes Corianderöl (GROSSER). — Gelbliche, campherähnliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,9527 bei 15°. Verliert, beim Erwärmen, Salzsäure.

Jodid $C_{10}H_{17}J$. *D.* Durch Einleiten von HJ in stark gekühltes Corianderöl (GROSSE). — Gleicht dem Chlorid. Explodirt heftig schon unter 100°. Zersetzt sich sehr bald beim Aufbewahren, unter Abscheidung von Jod, und liefert dann, bei der Destillation, Cymol.

Nach BARBIER (*Bl.* [3] 9, 914) ist Coriandrol = d-Linalol. — Flüssig. Siedep.: 93 bis 94° bei 15,5 mm; spec. Gew. = 0,8820 bei 0°. $[\alpha]_D = + 15,1°$. Verhalten ganz wie bei l-Likareol.

10. ***Dihydrocarveol*** $C_3H_7.CH\langle{CH:CH \atop CH_2.CH(OH)}\rangle CH.CH_3 = C_3H_7.C\langle{CH_2.CH_2 \atop CH.CH(OH)}\rangle CH.CH_3 = {CH_3 \atop CH_2}\rangle C.CH\langle{CH_2.CH(OH) \atop CH_2.CH_2}\rangle CH.CH_3$. *B.* Bei ziemlich raschem Eintragen von

24 g Natrium in die Lösung von 20 g Carvon $C_{10}H_{14}O$ in 200 ccm absol. Alkohol (Wallach, *A.* 275, 111). — Flüssig. Siedep.: 224—225°; 112° bei 14 mm. Spec. Gew. = 0,927 bei 20°. n_D = 1,481 68). Das Produkt aus +Carvon ist rechtsdrehend, jenes aus —Carvon linksdrehend. Beim Kochen mit H_2SO_4 entsteht Terpinen. Mit CrO_3 (+ Essigsäure entsteht Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$. $KMnO_4$ erzeugt ein syrupöses Oxydationsprodukt, das, beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4, ein Isohydrocarvon $C_{10}H_{16}O$ liefert.

Hydrobromid. *B.* Beim Eintragen von 20 g Dihydrocarveol in 30 g Eisessigbromwasserstoffsäure (Baeyer, *B.* 28, 1589). — Oel.

Dihydrocarveolphenylurethan $C_{17}H_{23}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Aus C_6H_5.N.CO und Dihydrocarveol (Wallach, *A.* 275, 112). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Das Präparat aus + Carvon ist rechtsdrehend, jenes aus — Carvon linksdrehend; beide schmelzen bei 87°. Durch Vereinigung beider entsteht die inaktive Verbindung $C_{17}H_{23}NO_2$, die bei 93° schmilzt und in Alkohol löslicher ist, als die aktiven Isomeren.

Dibromdihydrocarveol $C_{10}H_{16}Br_2O$ s. Dihydrocarvon.

11. ***Dihydroeucarveol.*** *B.* Bei der Reduktion von Eucarvon mit Natrium (+ Alkohol) (Baeyer, *B.* 27, 1922). — Dickes Oel. Siedep.: 109—110° bei 21 mm. Mit CrO_3 entsteht Dihydroeucarvon.

12. ***Dihydroisocampher*** $C_{10}H_{18}O$. *B.* Beim Erwärmen von 1 g Tetrahydroisocampher mit 9 g Chromsäuregemisch (*A.* 250, 325) (Angeli, Rimini, *G.* 26 [2] 40). — Flüssig. Siedep.: 203°. Beständig gegen $KMnO_4$. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}N_3O = C_{10}H_{18}$:N.NH.CO.$NH_2$. Feine Nädelchen. Schmelzp.: 162° (A., R.).

13. ***Fenchenol.*** *B.* Bei 7stündigem Kochen von 1 Vol. Isofencholenalkohol mit 10 Vol. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 7 Vol. H_2O) (Wallach, *A.* 284, 338). Man destillirt im Dampfstrome und zerstört im Destillate, durch $KMnO_4$, den Isofencholanalkohol. — Flüssig. Siedep.: 183—184°; spec. Gew. = 0,925 bei 20°. n_D = 1,461 08. Bildet mit HBr eine unbeständige Verbindung.

14. ***Fencholenalkohol*** $C_9H_{15}.CH_2.OH$. *B.* Beim Behandeln von Fencholenamin $C_9H_{15}.CH_2.NH_2$ mit HNO_2 (Wallach, Jenckel, *A.* 269, 375). — Flüssig. Siedep.: 96° bei 17 mm; spec. Gew. = 0,8980 bei 20°; n_D = 1,4739 bei 20°.

15. ***Isofencholenalkohol.*** *B.* Bei allmählichem Eintragen von 20 g Natrium in die Lösung von 7 g Fencholsäureamid in 200 ccm absol. Alkohol (Wallach, *A.* 284, 337). Man verjagt den Alkohol und destillirt den Rückstand im Dampfstrome. — Flüssig. Siedep.: 218°; spec. Gew. = 0,927 bei 20°. n_D = 1,476. Wandelt sich, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in Fenchenol um.

16. ***Fenchylalkohol*** $\begin{matrix}CH_3.CH.CH.CH_2.C(CH_3)_2\\ \dot{C}H_2.CH. \quad \dot{C}H.OH\end{matrix}$ (?). a. l-Fenchylalkohol. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von (30 g) d-Fenchon $C_{10}H_{16}O$ in (135—140 g) Alkohol mit (18 g) Natrium (Wallach, *A.* 263, 143). — Krystallmasse. Schmelzp.: 45° (W., *A.* 284, 331). Siedep.: 201°; spec. Gew. = 0,933 bei 50°. Für eine Lösung von 12,91 g in 15,76 g Alkohol ist bei 19° $[\alpha]_D$ = —10,35°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Wird von konc. Salpetersäure zu Fenchon oxydirt. Beim Erhitzen mit HJ auf 215° entsteht Tetrahydrofenchen $C_{10}H_{20}$.

Fenchylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$. *B.* Aus (45 g) Fenchylalkohol, gelöst in (80 g) siedendem Ligroïn, und (60 g) PCl_5 (Wallach, *A.* 263, 148). — Oel. Siedep.: 84—86° bei 14 mm; spec. Gew. = 0,9830 bei 21°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Anilin, in Fenchen $C_{10}H_{16}$ und HCl.

b. d-Fenchylalkohol. *B.* Durch Reduktion von l-Fenchon mit Natrium und absol. Alkohol (Wallach, *A.* 272, 104). — Schmelzp.: 40—41°. Siedep.: 200°. Für eine Lösung von 9,902 g in 12,888 g Alkohol ist bei t = 21° und l = 2 dm $[\alpha]_D$ = +10,36°.

c. i-Fenchylalkohol. *B.* Aus l- + d-Fenchylalkohol (Wallach, *A.* 272, 108). — Schmelzp.: 33—35°.

17. ***Galgantöl.*** Wird durch Destillation der Galangawurzel (von Alpinia officinarum *Fl.*) (China) mit Wasser bereitet. Hält Cineol(?) (Vogel, *Berzel. Jahresb.* 24, 479).

18. ***Geraniol Lemonol, Dimethyl(2,6)-Oktadiën(2,6)-ol(8)*** $(CH_3)_2$.C:CH.$CH_2.CH_2.C(CH_3)$:CH.CH_2.OH. *V.* Im indischen Geraniumöl (Palmarosaöl), das aus Andropogon Schoenanthus gewonnen wird (Jacobsen, *A.* 157, 232). Im deutschen und französischen Geraniumöl (aus den Blättern und Blüthen von Pelargonium Radula), neben Pelargonsäure (Gintl, *J.* 1879, 941). Im Citronellaöle von Andropogon Nardus, im deut-

schen und türkischen Rosenöle (ECKARD, *B.* 24, 4205; BARBIER, *Bl.* [3] 9, 999; BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] 49, 191); im Pelargoniumöle (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 924). — *B.* Geraniolacetat entsteht, beim Erhitzen, von Likareol (BARBIER, *Bl.* [3] 9, 810) oder von Linalol mit Essigsäureanhydrid auf 150° (BARBIER, *Bl.* [3] 9, 1005). — Bleibt bei —15° flüssig. Riecht nach Rosen. Siedep.: 120,5—122,5° bei 17 mm; spec. Gew. = 0,8894 bei 20°; Brechungsquotient n_D = 1,4766 (SEMMLER, *B.* 23, 1100; 26, 2711). Siedep.: 229—230°; 107—107,6° bei 8 mm; spec. Gew. = 0,8829° bei 15°; n_D = 1,4773 (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] 49, 189). Siedep.: 118—120° bei 15 mm (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 907). Mischbar mit Alkohol und Aether; unlöslich in Wasser. Inaktiv. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Aceton und Lävulinsäure und beim Schmelzen mit Kali, Isovaleriansäure. Liefert, beim Schütteln mit H_2SO_4 (von 5 %), Terpinhydrat. Bei der Oxydation von Chromsäuregemisch entsteht Geranial (SEMMLER, *B.* 23, 2966); ausserdem wird Essigsäure, neben etwas Valeriansäure und Bernsteinsäure, gebildet. Mit Salpetersäure erhält man Nitrobenzol und Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Ameisensäure entsteht Terpinen. Beim Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 170° entsteht Anhydrogeraniol $C_{10}H_{16}$. Verbindet sich mit Säuren. — $2C_{10}H_{18}O.CaCl_2$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erwärmen und beim Uebergießen mit Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Geraniol, Likareol oder Likarhodol (BARBIER, BOUVEAULT, *Bl.* [3] 15, 595; vgl. REYCHLER, *Bl.* [3] 15, 364). — Flüssig. Siedep.: 120—125° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,0569. Bei einstündigem Kochen mit Kaliumacetat und Eisessig entstehen Terpene und Geraniolacetat.

Geranioläther $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2O$. *D.* Durch Erhitzen von Geraniolchlorid mit 3—4 Thln. Wasser auf 180—200° (JACOBSEN). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 187—190°. Leichter als Wasser.

Geranylformiat siedet bei 112—114° bei 15 mm (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 907).

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. Flüssig. Siedep.: 129—130,5° bei 14,5 mm; spec. Gew. = 0,9388 bei 0°; n_r = 1,4614 (BARBIER, *Bl.* [3] 11, 100). Siedep.: 242—245°; 127,8—129,2° bei 16 mm; spec. Gew. = 0,9174 bei 15°. n_D = 1,4628 (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] 49, 189).

Diphenylurethan des Geraniols $C_{23}H_{27}NO_2 = (C_6H_5)_2.N.CO_2.C_{10}H_{17}$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol von 80 %). Schmelzp.: 83—84° (ERDMANN, HUTH, *J. pr.* [2] 53, 45).

Geraniolsulfid $C_{20}H_{34}S = (C_{10}H_{17})_2S$. *D.* Aus Geraniolchlorid und alkoholischem Schwefelkalium (JACOBSEN). — Unangenehm riechendes Oel. Schwerer als Wasser. Liefert bei der Destillation Geraniën $C_{10}H_{16}$. Giebt mit $HgCl_2$ eine in Alkohol unlösliche Verbindung.

19. ***Hopfenöl.*** *D.* Durch Destillation der frischen Hopfenzapfen mit Wasser. — Besteht aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 175°) und einem bei 210° siedenden Oel $C_{10}H_{18}O$ (WAGNER, *J.* 1853, 516; PERSONNE, *J.* 1854, 654). — Zerfällt mit $ZnCl_2$ in Wasser und ein Terpen. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Isovaleriansäure (P.). Mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Isovaleriansäure (OSSIPOW, *J. pr.* [2] 28, 448). Bestandtheile des Hopfenöls: CHAPMAN, *Proceed. chem. soc.* N. 127, 177.

20. ***Lavendol.*** *V.* Frei und an Essigsäure gebunden im Lavendelöl (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1187; BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 45, 596). — Flüssig. Siedep.: 197 bis 199°; spec. Gew. = 0,8725 bei 15° (B., W.). Siedep.: 85—91° bei 15 mm; n_D = 1,4651. Wird von Chromsäuregemisch zu Geranial $C_{10}H_{16}O$ oxydirt. Beim Erhitzen mit Ameisensäure (KSO_4 u. s. w.) entstehen Terpinen und Dipentin. Nimmt direkt vier Atome Brom auf. Absorbirt Salzsäuregas unter Bildung der Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$ (Siedep.: 118—125° bei 11 mm).

Identisch mit Linalol (?).

Lavendolacetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}O.C_2H_3O$. *V.* Im Lavendelöl (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1187). — Flüssig. Siedep.: 97—105° bei 15 mm (S., T.); 105—108° bei 11 mm (BERTRAM, WALBAUM). Spec. Gew. = 0,8972 bei 20°.

21. ***l-Linalol, Likareol*** $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3,OH).CH:CH_2$. *V.* Im Linaloëöl Wird in Cayenne durch Destillation des Holzes einer Laurinee (Licari guianensis. Acrodiclidium) bereitet (MORIN, *A. ch.* [5] 25, 427). Im Bergamottöle (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1183; BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 45, 602; BARBIER, *Bl.* [3] 9, 1002). Im Oele aus Likari kanali (MORIN, *J.* 1881, 1026; BARBIER, *Bl.* [3] 9, 802). Limettöl besteht aus d-Limonen, l-Linalol und l-Linalolacetat (GILDEMEISTER, *Privatmitth.*). Das smyrnaer Origanumöl besteht wesentlich aus l-Linalol, neben wenig Cymol (GILDEMEISTER). Flüssig. Siedep.: 190—195°; spec. Gew. = 0,8702 bei 20° (SEMMLER, *B.* 24, 207). Siedep.: 87—91° bei

15 mm; spec. Gew. = 0,8712 bei 20°; n_D = 1,4641 (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1183). Siedep.: 98—100° bei 14 mm; spec. Gew. = 0,8869 bei 0°; $[\alpha]_D$ = —11,55° (BARBIER). Nimmt direkt 4 At. Brom auf. Absorbirt HCl, unter Bildung von $C_{10}H_{18}Cl_2$. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° entstehen Limonen, d-Rhodinolacetat und Geraniolacetat. Wird durch Natrium (+ Alkohol) zu Linalolen $C_{10}H_{18}$ reducirt. Liefert, beim Schütteln mit H_2SO_4 (von 5%), Terpinhydrat. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Aceton, Lävulinsäure und Citral.

Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$. *D.* Durch mehrmonatliches Stehenlassen einer dünnen Schicht von Linaloeöl mit gesättigter, wässeriger Salzsäure an der Sonne und Destillation des Produktes mit Wasser bei 100° im Vakuum (MORIN; BARBIER, *Bl.* [3] 7, 396; 9, 805). — Flüssig. Siedep.: 155—157° bei 39 mm; spec. Gew. = 1,0447 bei 0°; 1,0246 bei 19,5° (B.). Inaktiv. Liefert, bei der Destillation mit überschüssigem Kalkhydrat, **Likaren** $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 168—172°; spec. Gew. = 0,835 bei 15°; inaktiv. Beim Kochen mit Kaliumacetat (+ Eisessig) entsteht das **Acetat** $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$ (s. u.), das **Oxyd** $(C_{10}H_{17})_2O$ (dickflüssig, siedet nicht unzersetzt gegen 320°) und Likaren.

Methyläther $C_{11}H_{20}O = C_{10}H_{17}O.CH_3$. Siedep.: 189—192° (BARBIER).

Aethyläther $C_{12}H_{22}O = C_{10}H_{17}O.C_2H_5$. Siedet gegen 210° (B.).

Oxyd $C_{20}H_{34}O = (C_{10}H_{17})_2.O$. *B.* Entsteht, neben Limonen- und Likarhodolacetat, bei 8stündigem Erhitzen von Likareol mit Essigsäureanhydrid auf 140° (BARBIER, *Bl.* [3] 9, 806). — Siedet gegen 320°.

Linalolacetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}O.C_2H_3O$. *V.* Im Bergamottöl (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1184). Im Limettöl (GILDEMEISTER). — Flüssig. Siedep.: 99—105° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,8951 bei 20°. Linksdrehend. Ist der Hauptträger des charakteristischen Geruchs des Bergamottöls.

22. ***d-Linalol*** s. Coriandrol.

23. ***Menthon.*** a. α-Menthon $(CH_3)_2.CH.CH\langle{CH_2.CH_2 \atop CO.CH_2}\rangle CH.CH_3$. *V.* Neben Menthol, im Pfefferminzöle (SCHIMMEL; ANDRES, ANDREJEW, *B.* 25, 617). — *D.* Man mischt 30 g Menthol mit 10 g $K_2Cr_2O_7$ und 10 g H_2SO_4, erhitzt das Gemenge 4 Stunden lang auf 135°, gießt dann das gebildete Oel ab und behandelt es noch einige Mal in der gleichen Weise (ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* 41, 50). — Schwach nach Pfefferminzöl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 206,3° (kor.). Spec. Gew. = 0,9126 bei 0°, = 0,9048 bei 10°, = 0,8972 bei 20°; = 0,8355 bei 100°/0°. $[\alpha]_j$ = +21,16°. Molekularrefraktion = 75,3. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Wird von Vitriolöl, in der Kälte, nicht angegriffen. Mit Natrium und CS_2 werden Mentholkohlensäure und Menthodicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_5$ gebildet. P_2O_5 erzeugt Terpene $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 170—173°) und Diterpene $C_{20}H_{32}$ (Siedep.: 320—325°) (BERKENHEIM, *B.* 25, 692). Mit PCl_5 entsteht Dichlorhexahydrocymol $C_{10}H_{18}Cl_2$, das, beim Destilliren mit Chinolin, in Tetrahydrochlorcymol $C_{10}H_{17}Cl$ übergeht. Mit Isoamylformiat + Natrium entsteht Oxymethylenmenthon $C_{11}H_{18}O_2$. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht β-Methyladipinsäure. Mit Isoamylnitrit und konc. HCl entstehen Nitrosomenthon und 2,6-Dimethyl-3-Oximinooktansäure $C_{10}H_{19}NO_3$. Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Menthon uno Benzaldehyd entsteht das Keton $C_{17}H_{23}ClO$. Beim Erhitzen mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,08) auf 100° entsteht Nitromenthon. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$. *B.* Entsteht, neben $C_{10}H_{17}Cl$ (s. u.), aus Menthon und PCl_5 (BERKENHEIM, *B.* 25, 694). — Flüssig. Siedep.: 150—155° bei 60 mm.

Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$. *B.* Siehe das Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ (BERKENHEIM). — Flüssig. Siedep.: 205—208°; spec. Gew. = 0,9833 bei 0°; = 0,970 bei 15°. Sehr beständig.

b. Linksmenthon $C_3H_7.CH\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CO}\rangle CH.CH_3$. *B.* Beim Schütteln einer auf 30° erwärmten Lösung von (60 g) $K_2Cr_2O_7$ und (50 g) Vitriolöl in (300 g) Wasser mit (45 g) Menthol (BECKMANN, *A.* 250, 325). Man hält das Gemisch auf 55° und schüttelt das erkaltete Produkt mit Aether aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Wasser, dann mit verd. Natronlauge, verdunstet sie hierauf und destillirt den Rückstand rasch mit Wasserdämpfen. Bei der Oxydation von d-Menthylamin durch $KMnO_4$ (KISHNER, *Ж.* 27, 491). — Pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 207°; spec. Gew. = 0,8960 bei 20°; $[\alpha]_D$ = —28,18°. Brechungsexponent n_D = 1,4525. Spec. Gew. = 0,894 bei 17,5°; $[\alpha]_D$ = —26,04° (KISHNER, *Ж.* 27, 471). Wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w. Verbindet sich leicht mit Hydroxylamin. Wird von koncentrirten Säuren und alkoholischen Alkalilösungen, namentlich in der Wärme, z. Th. in Rechtsmenthon übergeführt. Die gleiche Verwandlung findet auch schon beim Stehen statt. Brom (+ $CHCl_3$) erzeugt das Bromderivat $C_{10}H_{17}BrO.Br_2$.

l-Menthonoxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}:N.OH$. Krystalle. Schmelzp.: 58° (BECKMANN). Für eine 10procentige Lösung in absol. Alkohol, bei 20°, ist $[\alpha]_D = -42,51°$. Löslich in Alkalien und Säuren. Die Lösung in Säuren zersetzt sich rasch. — $C_{10}H_{19}NO.HCl$. Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 118—119° unter Bräunung. Für eine 10procentige Lösung in absol. Alkohol bei 20° ist $[\alpha]_D = -61,16°$. Wird durch Wasser zersetzt. Mit PCl_5 (+ $CHCl_3$), unter Kühlung, entsteht eine sehr zersetzliche Verbindung $C_{10}H_{18}NCl$, die, beim Behandeln mit Natronlauge, zwei isomere Iso-l-Menthonoxime $C_{10}H_{19}NO$ liefert. Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° entstehen zwei andere Verbindungen $C_{10}H_{19}NO$ (BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* 289, 386). P_2O_5 erzeugt das Nitril $C_{10}H_{17}N$.

l-Menthoxim-2,4-Dinitrophenyläther $C_{16}H_{21}N_3O_5 = C_{10}H_{18}:NO.C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus l-Menthonoxim, Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Natriumäthylat (WERNER, *B.* 27, 1657). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 112°.

Iso-l-Menthonoxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}.N.OH$. a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 2 g l-Menthonoxim, gelöst in $CHCl_3$, in ein Gemisch aus 3 g PCl_5 und $CHCl_3$, Eingiefsen des Produkts in Wasser, und Neutralisiren mit Natronlauge (BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* 289, 382, vgl. WALLACH, *A.* 277, 156; 278, 304). Bei längerem Stehen, rascher beim Kochen des β-Derivats mit Wasser (B., M.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 119—120°. Siedep.: 295°. Für die Lösung in Alkohol ist bei p = 24 und t = 21° $[\alpha]_D = -52,25°$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. PCl_5 erzeugt eine Base $C_{20}H_{35}ClN_2$. Geht, beim Umkrystallisiren aus Wasser, theilweise in das β-Derivat über. — $C_{10}H_{19}NO.HCl$. Krystallinisch. Schmelzp: 91°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zerlegt.

b. β-Derivat. *B.* Siehe das α-Derivat (BECKMANN, MEHRLÄNDER). Beim Umkrystallisiren des α-Derivats aus heifsem Wasser (B., M.). — Oel. Für die Lösung in Alkohol ist, bei c = 20 und t = 20°, $[\alpha]_D = -1,87°$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und $CHCl_3$. Geht, bei längerem Stehen, wie auch beim Kochen mit Wasser, in das β-Derivat über.

Base $C_{20}H_{35}ClN_2 = (CH_3)_2CH.C_6H_7Cl(CH_3).N.C_6H_7(CH_3)(:NH).CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) PCl_5 in eine Lösung von Iso-l-Menthonoxim in $CHCl_3$ (WALLACH, *A.* 278, 305). Man verjagt das $CHCl_3$ und $POCl_3$, erhitzt den Rückstand auf 100°, löst ihn dann in verd. HCl und fällt durch NH_3. — Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 59—60°. Zerfällt, bei der Destillation, in HCl und das Nitril $C_{10}H_{17}N$. — $C_{20}H_{35}ClN_2.2HCl$. Sehr löslich in Wasser. — $C_{20}H_{35}ClN_2.2HJ$. Glänzende Krystalle (aus Alkohol).

Rechtsmenthon. *B.* Aus Linksmenthon mit koncentrirten Säuren, Alkalien, oder bei längerem Stehen (BECKMANN, *A.* 250, 334). Bei allmählichem Versetzen von 10 g l-Menthylamin mit 1200 ccm $KMnO_4$-Lösung (von 1 %) (KISHNER, *Ж.* 27, 490). — *D.* Man fügt zu, durch Abkühlen, erstarrter Schwefelsäure (10 Thl. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) (2 Thle.) α-Menthon, schüttelt bis zur vollständigen Verflüssigung und erwärmt auf 30°. Man giefst dann auf Eis und schüttelt, ehe alles Eis geschmolzen, mit Aether aus. Die ätherische Lösung neutralisirt man mit Soda, verjagt den Aether und destillirt den Rückstand rasch im Dampfstrom. — Gleicht dem Linksmenthol. Siedep.: 206—208°; spec. Gew. = 0,9000 bei 20°. $[\alpha]_D = +28,14°$ (B.); 4,34° (?) (K.) Brechungsexponent $n_D = 1,4536$. Wird durch verd. Säuren und alkoholische Alkalilösungen z. Th. in Linksmenthon übergeführt. Liefert ein flüssiges Hydroxylaminderivat.

d-Menthonoxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}:N.OH$. Dickflüssig; spec. Gew. = 0,8857 bei 20° (BECKMANN). Löslich in Säuren und Alkalien. — $C_{10}H_{19}NO.HCl$. Schmelzp.: 95—100°. Bei 20° ist $[\alpha]_D = -24,48°$. Wird an der Luft bald ölig. Liefert, mit PCl_5 (und Wasser), zwei isomere Iso-d-Menthonoxime $C_{10}H_{19}NO$.

d-Menthonoxim-2,4-Dinitrophenyläther $C_{16}H_{21}N_3O_5 = C_{10}H_{18}:NO.C_6H_3(NO_2)_2$. B. Aus d-Menthonoxim, Chlor-2,4-Dinitrobenzol und Natriumäthylat (WERNER, *B.* 27, 1657). — Blättchen. Schmelzp.: 72°.

Iso-d-Menthonoxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}:N.OH$. a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, beim Behandeln des aus (1 Thl.) d-Menthonoxim und (3 Thln.) PCl_5 (+ $CHCl_3$) erhaltenen Produkts mit Wasser (BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* 289, 384). Beim Stehen des β-Derivats (B., R.). — Krystalle. Schmelzp.: 88°. Für die Lösung in Alkohol ist, bei c = 20 und t = 20°, $[\alpha]_D = -4,9°$. Geht, beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, theilweise in das β-Derivat über. — $C_{10}H_{19}NO.HCl$. Flüssig. Für die Lösung in Alkohol ist, bei c = 20 und t = 20°, $[\alpha]_D = -3,67°$. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

b. β-Derivat. *B.* Siehe das α-Derivat (BECKMANN, MEHRLÄNDER). Beim Umkry

stallisiren des α-Derivats aus heifsem Wasser (B., M.). — Oel. Für die Lösung in Alkohol ist, bei c = 20 und t = 20°, $[\alpha]_D = +0,87°$.

c. Inaktives Menthon. Siehe den Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (URBAN, KREMERS, *Am.* 16, 399). — Oel. Siedep.: 204—206°; spec. Gew. 0,9071 bei 18°. Wird von Natrium zu Menthol reducirt. — Das Oxim schmilzt bei 82°.

Chlormenthon $C_{10}H_{17}ClO = CH_3.CH\left\langle{CH_2.CO \atop CH_2.CH_2}\right\rangle CCl.C_3H_7$. *B.* Entsteht, neben Menthonbisnitrosylsäure, beim Eintragen, unter Kühlung, von (1 Thl.) Bisnitrosomenthon in (7 Thln.) bei 0° mit HCl-Gas gesättigten, absol. Alkohol (BAEYER, *B.* 28, 1587). — Oel.

Das **Oxim** schmilzt bei 63—66° (BAEYER).

Das **Semicarbazid** schmilzt bei 171—173° (BAEYER).

Bromderivat $C_{10}H_{17}BrO.Br_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von (4,156 g) Brom in die Lösung von 2 g l-Menthon in $CHCl_3$ (BECKMANN, MEHRLÄNDER, *A.* 289, 376). — Braunes, widerlich riechendes Oel. Unbeständig.

Verbindung $C_{10}H_{17}Br_3O$ s. Pinolbromhydrobromid.

Dibrommenthon $C_{10}H_{16}Br_2O = CH_3.CBr\left\langle{CH_2.CO \atop CH_2.CH_2}\right\rangle CBr.CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Brom in die Lösung von (1 Mol.) d- oder l-Menthon in 4 Thln. $CHCl_3$ (BECKMANN, EICKELBERG, *B.* 29, 418). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 79—80°. Für die Lösung in CCl_4 ist, bei c = 3,05, $[\alpha]_D = +199,4°$. Beim Kochen mit Chinolin entsteht Thymol. NH_3O erzeugt das Oxim $C_{10}H_{18}BrNO_2$. Wird, durch Zinkstaub + Eisessig, in Menthon zurückverwandelt.

Oxim $C_{10}H_{18}BrNO_2 = C_{10}H_{16}Br(OH):N.OH$. Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 136—137° (BECKMANN, EICKELBERG, *B.* 29, 419).

Nitrosomenthon $(C_{10}H_{17}NO_2)_2 = [CH_3.CH\left\langle{CH_2.CO \atop CH_2.CH_2}\right\rangle C(NO).C_3H_7]_2$ (BAEYER, *B.* 28, 652). *B.* Entsteht, neben Dimethyloximinooktansäure, beim Eintröpfeln von Isoamylnitrit in ein Gemisch aus Menthon und konc. HCl (BAEYER, MANASSE, *B.* 27, 1915). Beim Eintragen, unter Kühlung, während 10 Stunden, von 7,5 g Acetylchlorid in ein Gemisch aus 100 g Menthon und 50 g Aethylnitrit (BAEYER, *B.* 28, 1586). Man versetzt, nach 12 Stunden, mit Eis und schüttelt mit verd. Natronlauge aus. — Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 112,5°. Unlöslich in Alkalien. Zerfällt, mit absol.-alkoholischer Salzsäure bei 0°, in Menthonbisnitrosylsäure und Chlormenthon.

Nitromenthon $C_{10}H_{17}NO_3 = C_3H_7.C(NO_2)\left\langle{CO.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\right\rangle CH.CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Menthon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,075) auf 100° (KONOWALOW, *Ж.* 27, 410). — Oel. Siedet bei 135—140° bei 15 mm unter sehr geringer Zersetzung. Spec. Gew. = 1,0856 bei 0/0°; 1,0591 bei 20/0°. Mit Natriumäthylat entsteht die Säure $C_{10}H_{19}NO_4$.

Amino-4-Menthon, Methyl-1-Methoäthyl-4-Amino-4-Cyclohexanon(5) $C_{10}H_{19}NO = (CH_3)_2.CH.C(NH_2)\left\langle{CO.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\right\rangle CH.CH_3$ (?). *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Citronellaldoxim mit H_2SO_4 (von 40 %) TIEMANN, KRÜGER, *B.* 29, 926). — Siedep.: 118° bei 13 mm. Bei der Reduktion mit Eisen (+ Essigsäure) entsteht Amino-4-Menthol.

Acetylderivat $C_{12}H_{21}NO_2 = C_{10}H_{17}O.NH.C_2H_3O$. Siedep.: 142° bei 12 mm (TIEMENN, KRÜGER).

Menthonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{18}N_2O_3 = CH_3.CH\left\langle{CH_2.CO \atop CH_2.CH_2}\right\rangle C(C_3H_7).N_2O_2H$. *B.* Entsteht, neben Chlormenthon, beim Eintragen, unter Kühlung, von (1 Thl.) Bisnitrosomenthon in (7 Thle.) bei 0° mit HCl-Gas gesättigten absol. Alkohol (BAEYER, *B.* 28, 1587). Man extrahirt das mit Eiswasser versetzte Produkt mit Aether, und entzieht der ätherischen Lösung die Menthonbisnitrosylsäure durch verd. Natronlange. — Krystallinisch.

24. ***Melissenöl.*** *V.* In Melissa officinalis *L.* Hält ***Geranial*** (?). Siedep.: 204 bis 209°. Spec. Gew. = 0,8681 bei 15°. Brechungsexponent $n_D = 1,4601$ bei 15° (SEMMLER, *B.* 14, 208). Absorbirt zwei Atome Brom. Ammoniakalisches Silberoxyd oxydirt zu Citronellasäure $C_{10}H_{18}O_2$.

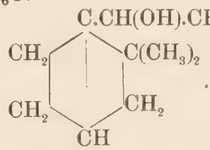
25. ***Nerolol.*** *V.* Im Neroliöl, (aus den Blüthen von Citrus Aurantium *L.*) frei und an Essigsäure gebunden (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2712). — Siedep.: 88—94° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,8671 bei 20°. Linksdrehend.

Identisch mit Geranial (?).

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_{10}H_{17}.O.C_2H_3O$. Siedep.: 97—104° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,8972 bei 20° (TIEMANN, SEMMLER). Linksdrehend.

26. ***Osmitesöl.*** *D.* Durch Destillation von Osmitopsis asteriscoides (Cap der guten Hoffnung) (GORUP, *A.* 89, 214). — Flüssig. Siedep.: 178°. Gleicht vollkommen dem Cajeputol.

27. ***Isopulegol*** $(CH_3)_2.C:C\left\langle{CH(OH).CH_2 \atop CH_2.CH_2}\right\rangle CH.CH_3$. *B.* Der Essigsäureester entsteht aus 1 Thl. Citronellal und 1 Thl. Essigsäureanhydrid, bei 190°, oder bei 155°, unter Zusatz von Natriumacetat (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 913). Zur Reinigung wird das phtalestersaure Natronsalz dargestellt. — Siedep.: 91° bei 13 mm; spec. Gew. = 0,9154 bei 17,5°; $[\alpha]_D = 2^0 40'$; $n_D = 1,472\,92$. Riecht mentholartig. Bei der Oxydation mit (1 Mol.) CrO_3 (+ Eisessig) entsteht Isopulegon $C_{10}H_{16}O$.

28. ***Tanacetylalkohol (Thujylalkohol)***  . *B.* Beim Eintragen von 18 Thln. Natrium in eine Lösung von 24 Thln. Tanaceton $C_{10}H_{16}O$ in 100 Thle. Alkohol (SEMMLER, *B.* 25, 3344). Man fügt zuletzt noch soviel Alkohol hinzu als zur Zerstörung des überschüssigen Natriums nöthig ist. — Oel. Siedep.: 92,5° bei 13 mm; spec. Gew. = 0,9249 bei 20°. Mol.-Brechungsvermögen = 45,89.

29. $\triangle^{4(8)}$-***Terpenol(1)*** ${HO \atop CH_3}\Big\rangle C\left\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\right\rangle C:C(CH_3)_2$. *B.* Das Acetat entsteht bei allmählichem Eintragen von 30 g Zinkstaub in ein eiskalt gehaltenes Gemisch aus 30 g 1,4,8-Tribromterpan $C_{10}H_{17}Br_3$ + 200 g Eisessig (BAEYER, *B.* 27, 443). Man verseift durch alkoholisches Kali. — Dicke Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 69—70°. Leicht flüchtig. Liefert, mit HBr, 1,4-Dibromterpan. Bei der Oxydation mit Chamäleonlösung entsteht Terpantriol(1,4,8).

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. Flüssig. Siedep.: 110—120° bei 17 mm (BAEYER). Beim Erhitzen mit Chinolin entsteht Terpinolen.

Terpenoldibromid $C_{10}H_{18}Br_2O = {OH \atop CH_3}\Big\rangle C\left\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\right\rangle CBr.CBr(CH_3)_2$. Lange Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 114—115° (BAEYER, *B.* 27, 444). Vereinigt sich mit HBr zu 1,4,8-Tribromterpan.

Acetat $C_{12}H_{20}Br_2O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}Br_2$. *B.* Aus Terpenolacetat und Brom (BAEYER). — Glänzende Blätter (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 103°.

Nitrosochlorid $(C_{12}H_{20}O_2.NOCl)_2$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von Terpenolacetat in alkoholischer Salzsäure mit einer konc. wässerigen Lösung von $NaNO_2$ (BAEYER, 27, 445; 28, 652, 2292). — Himmelblaue, atlasglänzende Blätter (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 82°. Wird durch Erwärmen von verdünntem Alkohol in die Componenten gespalten. HNO_2 erzeugt das Nitrosoderivat $C_{10}H_{17}BrN_2O_2$. Mit HBr entsteht die Verbindung $C_{10}H_{20}ClBr_2NO$.

Nitrosobromid $C_{12}H_{20}O_2.NOBr$. *B.* Beim Eintröpfeln, unter Kühlung und Umschütteln, von 2—3 ccm Bromwasserstoffsäure (von 70 %), in die, mit der konc., wässerigen Lösung von 1,5 g $NaNO_2$ versetzte Lösung von 2 g Terpenolacetat in 20 ccm Alkohol (BAEYER, BLAU, *B.* 28, 2292). — Blaue Nadeln. Schmelzp.: 81—82°. HNO_2 erzeugt das Nitrosoderivat der Verbindung $C_{10}H_{18}BrNO$.

Verbindung $C_{10}H_{18}BrNO = CH_3.CBr\left\langle{CH_2.CH \atop CH_2.CH_2}\right\rangle C.C(CH_3)_2.NH.OH$ (?). *B.* Beim Eintröpfeln von NH_3 in (1 g), mit (1 g) Alkohol verriebenes Hydrobromid der Verbindung $C_{10}H_{19}Br_2NO$ oder $C_{10}H_{20}ClBr_2NO$ (BAEYER, BLAU, *B.* 28, 2294). — Krystalle. Schmelzpunkt: 100—102°.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{17}BrN_2O_2 = CH_3.CBr\left\langle{CH_2.CH \atop CH_2.CH_2}\right\rangle C.C(CH_3)_2.N(NO).OH$. *B.* Aus der Base $C_{10}H_{18}BrNO$, gelöst in verd. H_2SO_4, und $NaNO_2$ (BAEYER, BLAU, *B.* 28, 2295). — Tafeln oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 138—139°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Aether.

Verbindung $C_{10}H_{19}Br_2NO = CH_3.CBr\left\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}\right\rangle .CBr.C(CH_3)_2.NH.OH$ (?). *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Sättigen, unter Kühlung, mit HBr-Gas von mit rothem Phos-

phor und Eisessigbromwasserstoffsäure verriebenem 1-Brom-$\Delta^{4,8}$-Terpennitrosobromid (Baeyer, Blau, *B.* 28, 2292). Das Hydrochlorid entsteht aus Terpinolacetatnitrosochlorid, rothem Phosphor und Eisessigbromwasserstoffsäure (B., Bl.). — $C_{10}H_{19}Br_2NO.HCl$. Atlasglänzende, dünne Tafeln. Schmilzt bei 179—180° unter Zersetzung (Baeyer, Blau, *B.* 28, 2295). Mit Alkohol entsteht die Verbindung $C_{10}H_{18}BrNO$. — $C_{10}H_{19}Br_2NO.HBr$. Dünne Blättchen (aus wenig absol. Alkohol und viel absol. Aether). Schmelzp.: 182—184°. Leicht löslich in Wasser. Wird, beim Liegen, unlöslich in Wasser. Zerfällt, mit Alkalien, in HBr und die Base $C_{10}H_{19}BrNO$. Wird durch Brom in Bromterpennitrosobromid verwandelt.

30. ***Terpineol, Terpenhydrat, Terpilenol, Menthenol*** $(CH_3)_2.\underset{[8]}{C}(OH).\underset{[4]}{CH}\langle\begin{matrix}CH_2.CH\\CH_2.CH\end{matrix}\rangle\underset{[1]}{C}.CH_3$. [7] *V.* Im Niauliöle aus den Blättern von Melaleuca viridis (Bertrand, *Bl.* [3] 9, 436). Im Cardamomöle (?) (s. d.). Im Cajeputöle, an Säure gebunden (Voiry, *B.* 21 [2] 531). — *B.* Terpentinhydrat spaltet sich, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäuren, zunächst in Wasser und Terpineol, das dann weiteren Umwandlungen unterliegt (Wallach, *A.* 230, 264; vgl. Tilden, *J.* 1878, 638; *B.* 12, 848; Flawitzky, *Ж.* 11, 133; Tanert, *Bl.* 44, 107). Ein flüssiges Terpenhydrat ist auch schon früher beobachtet worden, gelegentlich der Darstellung von Terpin aus Terpentinöl, Alkohol und HNO_3: Deville, *A.* 71, 351; Berthelot, *J.* 1855, 648. Bei der Elektrolyse eines Gemenges von 80 ccm Alkohol, 25 ccm Terpentinöl und 20 ccm einer Mischung gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure entsteht, neben anderen Produkten, ein Terpenhydrat, das bei 210—214° siedet; spec. Gew. = 0,9511 bei 10° (Renard, *J.* 1880, 448). Es absorbirt keinen Sauerstoff und verbindet sich (selbst bei 140°) nicht mit Salzsäure. Von verdünnter Salpetersäure wird es zu Oxalsäure und Cumidinsäure oxydirt. Mit Brom liefert es ein sehr unbeständiges Additionsprodukt $C_{10}H_{16}Br_2$ (?), aus dem, durch Glühen mit Zinkstaub, Cymol entsteht. Terpilenol entsteht auch beim Kochen des Dihydrochlorids $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 50°) mit Wasser (Tilden, *B.* 12, 1132). — *D.* Man kocht $^1/_4$ Stunde lang 25 g Terpinhydrat mit 50 ccm Phosphorsäure (spec. Gew. = 1,12) (W.). — Lässt sich auch darstellen durch 12 tägiges Stehenlassen eines Gemisches von 1 Thl. (französischem) Terpentinöl, $1^1/_2$ Thln. Alokohol (von (90%) und $^1/_2$ Thl. Schwefelsäur6 (spec. Gew. = 1,64) und Fraktionniren des Produktes (Flawitzky, *B.* 12, 2354). — Erstarrt, in der Kälte, langsam krystallinisch und schmilzt dann bei 35° (Wallach, *A.* 275, 104; Bouchardat, Voiry, *J.* 1887, 1474; Lafont, *A. ch.* [6] 15, 203). Scheidet sich, aus Aether, in durchsichtigen Krystallen aus. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Essigäther. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Siedep.: 218°; spec. Gew. = 0,9357 bei 20°; Brechungsexponent bei 20° n_C = 1,480 84 (Wallach, *A.* 245, 196). Brechungsvermögen: Gladstone, *Soc.* 49, 623. $[\alpha]_D$ = 117,5° (Ertschikowsky, *B.* 29, 887). Mol.-Verbrennungswärme = 1473,2 Cal. (Luginin, *A. ch.* [6] 18, 394). Geschwindigkeit der Aetherbildung: Dobrochotow, *Ж.* 27, 344. Unlöslich in Wasser, löslich in alkoholischer Schwefelsäure (1 Thl. Alkohol von 90%, $^1/_2$ Thl. Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,64). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 135—150° zerfällt es zum Theil in Wasser und Links-Isoterpen, zum Theil bildet es ein oberhalb 200° siedendes Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. Liefert mit HCl das Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 50°) und ebenso mit HJ das Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HJ$ (Schmelzp: 77°). Wandelt sich, beim Stehen mit sehr verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, in der Kälte, in Terpinhydrat um. Beim Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 180° entsteht Dipentin; beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entstehen: Terpinen, Cineol und Terpinolen (W., *A.* 275, 105). Liefert, mit Brom, ein öliges Dibromid, welches durch Ag_2O in Pinolhydrat übergeführt wird; mit überschüssigem Brom entsteht Dipentintetrabromid. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entstehen Terpenylsäure und Metho-3¹-Aethyl-3-Heptanon-6-olid-1,3¹. Chamäleonlösung erzeugt die Säure $C_{10}H_{18}O_4$ und Trioxyhexahydrocymol $C_{10}H_{20}O_3$. Verbindet sich direkt mit Nitrosylchlorid. Mit Phtalsäureanhydrid entsteht bei 150° Terpilen. Verbindet sich direkt mit Phenylcarbonimid.

Terpineolnitrosochlorid $C_{10}H_{18}O.NOCl$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 15 g krystallisirtem Terpineol und 11 ccm Aethylnitrit in 15 ccm Eisessig, unter starker Kühlung, mit einem Gemisch aus 6 ccm HCl und 6 ccm Eisessig (Wallach, *A.* 277, 121). — Nadeln (aus Holzgeist). Tauscht das Chlor leicht gegen NH_2 u. s. w. aus. Mit Aetherchlorwasserstoff entsteht i-Hydrochlorcarvoxim; mit Aetherbromwasserstoff entsteht i-Hydrobromcarvoxim. Beim Erwärmen mit 1 Mol. Natriumäthylat entsteht Oxy-Bishydrocarvoxim $C_{10}H_{17}NO_2$.

Terpineolnitrolanilid $C_{10}H_{18}O.NO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g Terpineolnitrosochlorid mit einer Lösung von 10 ccm Anilin in 20—25 ccm Alkohol (Wallach). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol.

Oxybishydrocarvoxim $C_{10}H_{17}NO_2 = OH.C_{10}H_{15}:N.OH$. *B.* Beim Erwärmen von Terpineolnitrosochlorid mit 1 Mol. Natriumäthylat (WALLACH, *A.* 291, 347). Aus dem Keton (erhalten aus Pinolhydrat und CrO_3) und NH_3O (W., *A.* 291, 356). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 133—134°. Beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 entsteht i-Carvon und, mit Vitriolöl, Aminothymol.

Diacetylderivat $C_{14}H_{21}NO_4 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{15}:N.OC_2H_3O$. Schmelzp.: 107° (WALL.).

Phenylterpinylurethan $C_{17}H_{23}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Durch Vermischen von Terpineol mit Phenylcarbonimid (WALLACH, *B.* 230, 267). Das nach mehrtägigem Stehen erstarrte Produkt wird mit Ligroïn gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 113° (W., *A.* 275, 104). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Rechts-Terpineol. *B.* Beim Behandeln von rechtsdrehendem (russischem) Terpen mit dem doppelten Volumen eines Gemisches aus 3 Thln. Alkohol (von 90 %) und 1 Thl. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) FLAWITZKY, *B.* 20, 1957). — Flüssig. Siedep.: 213,7—217,7° (kor.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9335 bei 0°; 0,9189 bei 19,5°. $[\alpha]_D$ = + 48,4 bei 19,5°; Molekularbrechungsvermögen = 77,28. Liefert mit HCl das Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzp.: 50°). Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 120—140°, Rechtsisoterpen und etwas Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$.

Formiat $C_{11}H_{18}O_2 = CHO_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Entsteht, neben wenig Terpilen, Terpinformiat und Diterpilen, bei mehrwöchentlichem Stehen von 2 Thln. linksdrehendem Terpentinöl mit 1 Thl. krystallisirter Ameisensäure (LAFONT, *Bl.* 49, 325). Entsteht nicht aus Terpilen und Ameisensäure. — Flüssig. Siedep.: 135—138°, bei 40 mm; spec. Gew. = 0,9986 bei 0° $[\alpha]_D$ = — 69,25°. Wird von alkoholischem Kali in Kaliumformiat und Linksterpineol ($[\alpha]_D$ = — 80°) zerlegt. Salzsäuregas erzeugt Ameisensäure und $C_{10}H_{16}$. 2HCl (Schmelzp.: 49°).

Bei längerem Stehen von 2 Thln. rechtsdrehendem Terpentinöl mit 1 Thl. krystallisirter Ameisensäure entsteht **Rechts-Terpineolformiat** $CHO_2.C_{10}H_{17}$. Dasselbe verhält sich ganz wie das Links-Terpineolformiat, ist nur rechtsdrehend ($[\alpha]_D$ = 16,33°) und liefert mit alkoholischem Kali Rechts-Terpineol ($[\alpha]_D$ = + 19,5°).

Bei 24stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Vol. rechtsdrehendem Citronenöl (Siedep.: 175—178°) mit 1½ Vol. Eisessig entsteht eine kleine Menge eines Acetates $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$ (LAFONT, *A. ch.* [6] 15, 153). — Dieses **Acetat** $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$ ist flüssig; siedet bei 140° bei 40 mm; spec. Gew. = 0,9828 bei 0°; $[\alpha]_D$ = + 52° 30′. Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, in Essigsäure und Terpilen. Wird von Salzsäuregas, schon in der Kälte, zerlegt in Essigsäure und $C_{10}H_{16}.2HCl$. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° liefert es Rechts-Terpineol, das bei 126—128° bei 40 mm siedet; $[\alpha]_D$ = + 32° 14′. Verhält sich ganz wie das Terpineol aus Kautschin (s. u.).

Rechts-Acetat. Bei 64stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. linksdrehendem Terpentinöl mit 2 Thln. Essigsäure entstehen zwei linksdrehende und eine kleine Menge rechtsdrehendes Acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$ (BOUCHARDAT, LAFONT, *A. ch.* [6] 16, 244). Bei der Destillation des Gemisches geht zunächst das Rechts-Acetat über. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° liefert es ein ***Rechts-Camphenol,*** das bei 50° schmilzt, bei 195° siedet und rechtsdrehend ist ($[\alpha]_D$ = + 9° 20′). Bei der Oxydation (durch HNO_3) liefert dieses Camphenol **flüssigen Campher** $C_{10}H_{16}O$ (spec. Gew. = 0,9605 bei 0°; Siedep.: 195°; $[\alpha]_D$ = — 57°).

Limonenterpineol. *B.* Aus aktivem Limonenhydrochlorid u. s. w. (SEMMLER, *B.* 28, 2190). — Siedep.: 215°. Optisch aktiv.

Links-Terpineol. Bei eintägigem Stehen von 450 g Pinen mit 900 g Eisessig und 100 g $ZnCl_2$ erhielt ERTSCHIKOWSKY (*Ж.* 28, 132), neben anderen Körpern, l-Terpineolacetat. Das daraus abgeschiedene l-Terpineol schmolz bei 32°, siedete bei 215—218°; $[\alpha]_D$ = — 117,5°. Von $KMnO_4$ wurde es zu Trioxyhexahydrocymol oxydirt.

Inaktives Terpineol. *B.* Inaktives Terpineolacetat entsteht aus Kautschin und Essigsäure bei 100° (BOUCHARDAT, LAFONT, *A. ch.* [6] 9, 513). Man verseift dasselbe durch alkoholisches Kali bei 100°. — Erstarrt, in der Kälte, langsam krystallinisch und schmilzt dann bei 32° (LAFONT). Siedet bei 114—118° bei 10 mm. Inaktiv. Liefert mit HCl das Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. *B.* Bei 60stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Vol. Kautschin mit 1½ Vol. Eisessig (BOUCHARDAT, LAFONT). Man versetzt das Gemisch mit Wasser und destillirt das gefällte Oel im Vakuum. — Bleibt bei — 50° flüssig. Siedep.: 110—115° bei 10 mm. Siedet an der Luft bei 220°, dabei theilweise in Essigsäure und Kautschin zerfallend. Spec. Gew. = 0,9705 bei 0°; 0,957 bei 18°; 0,8896 bei 100°. Inaktiv. Wird von Salzsäuregas in Essigsäure und das Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}$. 2HCl gespalten.

Durch Eintragen einer kleinen Menge krystallisirten Terpineols (aus Kautschin) in rohes Terpineol (erhalten durch Kochen von Terpin mit verdünnter H_2SO_4) erhielten BOUCHARDAT und VOIRY (*A. ch.* [6] 11, 563), nach langem Stehen, Krystalle $C_{10}H_{18}O$, identisch mit dem Terpineol aus Kautschin (?). Diese Krystalle schmolzen bei 30—32° und siedeten bei 218°; bei 130—135° bei 14 mm. Sie waren sehr leicht löslich in Aether und krystallisirten daraus in grofsen, durchsichtigen Krystallen. Inaktiv. Mit HCl entstand $C_{10}H_{18}Cl_2$ (Schmelzp.: 47—48°).

31. ***i-Tetrahydrocarvon, Ketohexahydro-p-Cymol.*** *B.* Man trägt eineLösung von 6 g CrO_3 in sehr wenig Eisessig in eine Lösung von 11 g 2-Oxyhexahydro-p-Cymol $C_{10}H_{20}O$ (1 Vol.) in (3 Vol.) Eisessig ein (WALLACH, *A.* 277, 133; *B.* 28, 1962). Man trägt allmählich 30 g Phellandrennitrit in die erwärmte Lösung von 14,2 g Natrum in absol. Alkohol ein und versetzt die filtrirte Lösung mit 800 ccm absol. Alkohol und 70 g Natrium (WALLACH, *A.* 287, 376). Man destillirt mit Wasserdampf, leitet das Destillat in Oxalsäurelösung und extrahirt diese mit Aether. — Oel. Siedep.: 220—221°; 100° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,9055 bei 20°. Brechungsquotient n_D = 1,455 39. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Oxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}:N.OH$. a. α-Oxim. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 105° (WALLACH). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Ligroïn. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht das ursprüngliche Keton. Wird von PCl_5 (+ $CHCl_3$) in das α-Isoxim $C_{10}H_{19}NO$ umgewandelt.

Bromtetrahydrocarvoxim $C_{10}H_{18}BrNO = C_{10}H_{17}Br:N.OH$. Aus α-Dihydrocarvoxim, gelöst in Eisessig, und Eisessigbromwasserstoffsäure (WALLACH, SCHRADER, *A.* 279, 382). — Schmilzt bei 109°, dabei Carvakrylaminhydrobromid liefernd.

b. α-Isoxim. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Tetrahydrocarvoxim in $CHCl_3$ mit (1 Mol.) PCl_5 (WALLACH, *A.* 277, 136). — Schmelzp.: 51—52°. Aeufserst löslich in Alkohol u. s. w. Geht, beim Erhitzen auf 100°, in das β-Isoxim über. Wird bei kurzem Erwärmen mit verd. H_2SO_4 nicht verändert.

c. β-Isoxim. *B.* Beim Erhitzen des α-Isoxims auf 100° (WALLACH). Schmelzp.: 104°. Weniger löslich als das α-Isoxim. Verhält sich gegen verd. H_2SO_4 wie das α-Isoxim.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}N_3O = C_{10}H_{18}:N.NH.CO.NH_2$. a. α-Derivat. Platten (aus Holzgeist). Schmelzp.: 174° (WALLACH, *B.* 28, 1962).

Die β-Modifikation bildet wollige Nadeln (aus Holzgeist) und schmilzt niedriger, als das α-Derivat (WALLACH).

γ-Modifikation. Seideglänzende Nadeln (aus Aether + und Ligroïn). Schmelzpunkt: 135—140° (WALLACH). Sehr leicht löslich in Holzgeist.

32. ***Aktives Tetrahydrocarvon.*** *B.* Beim Schütteln von Dihydrocarveolacetat mit 60 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 50 Thln. Vitriolöl und 300 Thln. Wasser (BAEYER, *B.* 26, 822). Bei allmählichem Eintragen von 0,75 g Natrium und 4 g Isoamylformiat in ein Gemisch aus 5 g Carvon und 15 g Aether (BAEYER, *B.* 28, 1600. Man versetzt, nach 12 Stunden, mit 25 ccm Eiswasser, extrahirt mit Aether und kocht dann die wässerige Lösung. — Siedepunkt: 220—223° (kor.). Liefert, mit HNO_2, ein Bisnitrosoderivat. Mit Isoamylnitrit (und HCl) entsteht 5-Isopropyloximinoheptansäure. Beim Oxydiren mit $KMnO_4$, bei 40—45°, entsteht Isopropylheptan-2-Onsäure; beim Kochen mit $KMnO_4$ (von 5 %) (+ Soda) entsteht Isopropylbernsteinsäure.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}N_3O = C_{10}H_{18}:N_2H.CO.NH_2$. Nadeln (aus Holzgeist + Aether). Schmelzp.: 185—187° (WALLACH; 194—195° (BAEYER).

Oxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}:N.OH$. Prismen oder Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 97—98° (WALLACH).

Bisnitrotetrahydrocarvon $C_{20}H_{34}N_2O_4$. *D.* Man trägt, während 6 Stunden, unter Kühlung und Umrühren, 4 g Acetylchlorid in das Gemisch aus 50 g Tetrahydrocarvon und 23 g Aethylnitrit ein, versetzt, nach 24 Stunden, mit 21 g Aethylnitrit und 3 g Acetylchlorid, und versetzt die nach 12 Stunden, in der Kälte ausgeschiedenen, Krystalle mit Holzgeist (BAEYER, OEHLER, *B.* 29, 33). — Stark glänzende Täfelchen und dicke Prismen (aus $CHCl_3$ + Holgeist); lange Nadeln (aus Aether). Schmilzt bei 119° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Aether. Mit HCl-Gas (+ Aether) entstehen Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure, 5-Isopropyloximinoheptansäure und ein gechlortes Keton, das, beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat, das Terpenon $C_{10}H_{16}O$ liefert.

33. ***Thujamenthon.*** *B.* Beim Behandeln von Dihydroisothujol $C_{10}H_{20}O$ mit CrO_3 und Eisessig (WALLACH, *A.* 286, 104). — Menthonartig riechendes Oel. Siedep.: 208 bis

209°; spec. Gew. = 0,897 bei 20°; n_D = 1,44708 bei 20° (W., *B.* 28, 1959). Wird von $KMnO_4$ in der Kälte nicht angegriffen. Optisch inaktiv.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}N_3O = C_{10}H_{18}:N.NH.CO.NH_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 178° (W., *A.* 286, 105). Schwer löslich in Alkohol.

Oxim $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}:N.OH$. Schmelzp.: 95° (W.). Giebt, mit PCl_5 u. s. w., ein isomeres, in Wasser viel löslicheres Oxim (lange Nadeln vom Schmelzp. 113—114°), das, bei längerem Stehen mit Wasser, in das Oxim vom Schmelzp. 95° zurückverwandelt wird (Wallach, *B.* 28, 1959).

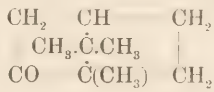
34. ***Alkohol*** $C_{10}H_{18}O$. *B.* Entsteht, neben inaktivem Menthon, beim Behandeln von Nitromenthon (erhalten aus Nitromenthon mit Zinkstaub und Essigsäure) mit Essigsäure und $NaNO_2$ (Urban, Kremers, *Am.* 16, 398). — Siedep.: 210—215°. Nimmt direkt Brom auf.

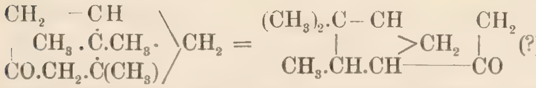
2. Angusturaöl $C_{13}H_{24}O$. *D.* Durch Destillation von echter Angusturarinde mit Wasser (Herzog, *J.* 1858, 444). — Flüssig. Siedep.: 266°; spec. Gew. = 0,934.

C. Campherarten $C_nH_{2n-4}O$.

I. Campherarten $C_{10}H_{16}O$.

1. ***Alantol.*** *V.* In der Alantwurzel (von Inula Helenium) (Kallen, *B.* 6, 1508). — *D.* Die Wurzel wird mit Wasser destillirt und die übergehende Masse abgepresst. Hierbei bleibt Alantsäureanhydrid $C_{15}H_{20}O_2$ zurück, während das flüssige Alantol sich ins Papier zieht und durch Destillation mit Wasser daraus gewonnen werden kann (Kallen, *B.* 9, 154). — Pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 200°. Giebt mit P_2O_5 einen bei 175° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, der bei der Oxydation mit CrO_3 Terephtalsäure liefert.

2. ***Gewöhnlicher d- oder Laurineencampher***  =

 (?). *V.* In allen Theilen von Cinnamomum Camphora *Nees;* im Rosmarinöl (neben einem bei 165° siedenden Terpen); im Spiköl (aus den Blättern und Blüthen von Lavandula Spica *Chaux* bereitet), neben bei 175° siedendem Terpen (Dumas, *A.* 6, 248; Lallemand, *A.* 114, 197). Im Salveiöle (aus den Blättern von Salvia officinalis) (Muir, *Soc.* 37, 685). — *B.* Bei der Oxydation (durch Salpetersäure) von Borneol (Pelouze, *A.* 40, 328), Baldrianöl und Salveiöl (Rochleder, *A.* 44, 1), Bernstein (Döpping, *A.* 49, 350). Beim Behandeln von Sassafrasöl mit Chlor (Faltin, *A.* 87, 376). Bei der Oxydation von Camphen $C_{10}H_{16}$ mit Platinmohr (Berthelot, *A.* 110, 367) oder mit Chromsäuregemisch (Riban, *Bl.* 24, 19). Bei der Destillation von homocamphersaurem Kalk im CO_2-Strom (Haller, *Bl.* [3] 15, 324; Bredt, Rosenberg, *A.* 289, 5).

Der durch Synthese gewonnene Campher gleicht dem natürlichen in der Krystallform, dem Schmelzpunkt, Löslichkeit und dem allgemeinen chemischen Verhalten, nur zeigt der künstliche Campher ein verschiedenes Drehungsvermögen. Aus dem linksdrehenden Camphen entsteht, bei der Oxydation, ein linksdrehender Campher u. s. w. — *D.* Wird in China, Japan und auf der Insel Formosa durch Destillation des klein geschnittenen Holzes von Laurus Camphora mit Wasserdampf gewonnen. Je älter der Baum ist, um so reicher ist er an Campher. Dieser findet sich hauptsächlich im Stamm und in der Wurzel der Bäume. Man verwendet nur Bäume, die über 200 Jahre alt sind; sie liefern dann 3 % Rohprodukt (Yoshida, *Soc.* 47, 779). Der Rohcampher enthält ein Oel beigemengt, von dem man ihn durch Pressen befreit (Roretz, *J.* 1875, 1158). Das vom Campher abgepresste Oel wird mit Wasser destillirt, bis $^2/_3$ des Oeles verflüchtigt sind, dann scheidet sich im Rückstande wieder Campher aus. Die Reinigung des Camphers geschieht durch Sublimation in gläsernen Kolben, unter Zusatz von Kalk und Thon. — Hexagonale Krystalle (Descloizeaux, *J.* 1859, 508). Spec. Gew. = 0,992 bei 10°. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Kleine Stückchen Campher rotiren lebhaft auf Wasser; bringt man auf das Wasser eine Spur Fett oder Oel, so hört das Rotiren sofort auf. Schmelzp.: 176,4°; Siedep.: 209,1° (i. D.) (Förster, *B.* 23, 2983). Spec. Gew. = 0,8110 bei 205,3° (Kuhara, *Am.* 11, 246). Mol.-Verbren-

nungswärme = 1402 Cal. (Luginin, *A. ch.* [6] 18, 381); 1413,7 Cal. (Berthelot, *A. ch.* [6] 28, 130; Stohmann, *Ph. Ch.* 10, 415). Das Drehungsvermögen des Camphers ist $[\alpha]_D = +55,4^0 - \alpha.q$, wo q die in 100 Thln. Lösung enthaltene Menge Lösungsmittel bedeutet, und der Coëfficient α von der Natur des Lösungsmittels abhängt. Es ist $\alpha = 0,1372$ für Alkohol; $= 0,043\,83$ für Essigäther; $= 0,1630$ für Benzol. Für absoluten Alkohol ist $[\alpha]_D = 54,38^0 - 0,1614.q + 0,000\,369.q^2$ (Landolt, *A.* 189, 334). Für die Lösung von 8,073 Thln. in 91,927 Thln. Alkohol ist $[\alpha]_D = 42,4^0$ (B., R.). Molekularbrechungsvermögen = 74,43 (Kanonnikow, *J. pr.* [2] 31, 348). Sehr wenig löslich in Wasser; löslich in 0,8 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,806 bei 12°) (Saussure); leicht löslich in Aether, Aceton, $CHCl_3$, Benzol. 1 Thl. Campher absorbirt bei 0° und 725 mm 0,88 Thle. (308 Vol.) SO_2 und verflüchtigt sich dabei; Chlor, in diese Lösung geleitet, wird völlig verschluckt unter Bildung von SO_2Cl_2 (Darstellung von Sulfurylchlorid (H. Schulze, *J. pr.* [2] 24, 171) (Eisessig verhält sich gegen SO_2 und Cl wie Campher). Bei längerem Kochen von Campher mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Essigsäure, Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5$, Hydrooxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ und syrupartige Säuren (Kachler, *B.* 13, 487). Neutrale Chamäleonlösung wirkt, selbst bei Siedehitze, nur wenig auf Campher ein; mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht aber, in der Wärme, leicht Camphersäure (Grosser, *B.* 14, 2507). Von Salpetersäure wird Campher zu Camphersäure oxydirt; bei längerer Einwirkung von starker Salpetersäure entstehen aufserdem und finden sich in den Mutterlaugen von der Darstellung der Camphersäure: Camphoronsäure, Hydrooxycamphoronsäure, Dinitrocapronsäure $C_6H_{10}(NO_2)_2O_2$, die Säuren $C_7H_{12}O_5$ (?) und $C_9H_{12}O_7$ (Kachler, *A.* 193, 143), Oxalsäure, Bernsteinsäure, Dimethylmalonsäure und und ziemlich viel Trimethylbernsteinsäure (Bredt, *B.* 27, 2093). Aufserdem bildet sich eine flüchtige Verbindung von Campher und N_2O_5. Liefert, mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat, ein Isonitrosoderivat. Aus Campher, Aethylformiat und Natrium entsteht Oxymethylencampher $C_{11}H_{16}O_2$. Aus Campher, Diäthyloxalat und Natrium entsteht Campheroxalsäureester $C_{12}H_{15}O_4.C_2H_5$. Unterchlorige Säure wandelt den Campher in Monochlorcampher um. Chlor und Brom wirken substituirend. Man erhält Haloïdderivate des Camphers auch durch Erhitzen der Chloride oder Bromide von Camphersulfonsäuren. Jod scheint sich, in der Kälte, mit Campher zu verbinden, beim Kochen mit Jod entweicht HJ, und es werden Carvakrol $C_{10}H_{13}.OH$, 4-Aethyl-o-Xylol, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol und der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ gebildet (Armstrong, Miller, *B.* 16, 2259; vgl. Armstrong, Easkell, *B.* 11, 151). Erhitzt man bis auf 150°, so treten Gase und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (hauptsächlich C_8H_{10}, C_9H_{12}, $C_{10}H_{14}$, $C_{11}H_{16}$) auf (Raymann, Preis, *B.* 13, 346). Bei wiederholtem Erhitzen mit Chlorjod auf 200° liefert der Campher schliefslich CCl_4, C_2Cl_6 und Perchlorbenzol C_6Cl_6 (Ruoff). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 200° entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 163°) und daneben CO, C_9H_{16} (Siedep.: 135—140°) (Weyl, *B.* 1, 96). Natriumamalgam wirkt sehr langsam auf eine Lösung von Campher in Alkohol (Jackson, *Am.* 6, 407); mit freiem Natrium entsteht Borneol $C_{10}H_{18}O$ (Jackson, Mencke, *Am.* 5, 271). Beim Behandeln einer ätherischen Campherlösung mit Natrium und dann mit Wasser entsteht Campherpinakon $C_{20}H_{34}O_2$. Erwärmt man eine Lösung von Campher in Toluol mit Natrium, so entsteht Natriumcampher, Natriumborneol und Natriumisoborneol. Leitet man CO_2 in das Gemenge der beiden Natriumverbindungen, so erhält man die Salze der Carbonsäuren $C_{10}H_{15}O.CO_2Na$ und $C_{10}H_{17}O.CO_2Na$. Mit CS_2 entsteht die Verbindung $C_{24}H_{18}S_3O_2$. Mit Jod oder Jodcyan liefert das Gemisch der Natriumverbindungen Jodcampher, mit Cyan Cyancampher, während mit Chloroform nur Acetylen entweicht und Campher zurückgebildet wird (Haller, *Dissertation. Nancy*, 1879; S. 41). Beim Einleiten von Luft in das Gemenge der Natriumsalze entstehen Camphersäure, Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$ und Harze (Montgolfier, *A. ch.* [5] 14, 75). Produkte aus Campher und Natrium: Kachler, Spitzer, *M.* 4, 494. PCl_5 erzeugt mit Campher das Chlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$; Phosphorchlorobromid liefert bei 164° schmelzende Nadeln $C_{10}H_{14}Br_4$ (s. Bd. II, S. 18). Nach Marsh und Gardner (*Proc. chem. soc.* No. 136, 58) kommt dem Körper die Formel $C_{10}H_{16}Br_4$ zu (Schmelzp.: 171°). P_2O_5 zerlegt Campher fast glatt in Cymol, wenig m-Isocymol, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, Decylen C_5H_{10} und Wasser (Armstrong, Miller, *B.* 16, 2259). Auch mit P_2S_5 entstehen Cymol und m-Isocymol und daneben Thiocarvakrol $C_{10}H_{13}.SH$. Beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ entstehen, aufser Cymol, noch die homologen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocuminol (Fittig, Köbrich, Jilke, *A.* 145, 129), Aethylxylol und aufserdem Kresol (Rommier, *Bl.* 12, 383), Sumpfgas (Montgolfier, *A. ch.* [5] 14, 87) u. a. Körper. Reuter (*B.* 16, 694) erhielt bei dieser Reaktion: Toluol, Pseudocumol, Cymol, α- und β-Laurol, (kein Xylol), o-Kresol und in H_2SO_4 unlösliche Kohlenwasserstoffe. Nach Armstrong und Miller (*B.* 16, 2255) erhält man (aus 1 Thl.) Campher und (2 Thln.) $ZnCl_2$: Camphoron $C_9H_{14}O$, Carvakrol, m-Cymol (aber kein p-Cymol), (4-)Aethyl-o-Xylol, 1,2,3,5-Tetramethylbenzol und den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$. Beim Glühen von Campher

mit Zinkstaub treten ebenfalls Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} auf: Toluol, p-Xylol, wenig Benzol, Pseudocumol (?), Cymol (?), aber kein Laurol $C_{11}H_{16}$ (SCHRÖTTER, *B.* 13, 1621). Beim Erwärmen von Campher mit Vitriolöl entstehen 4-Acetyl-1,2-Xylol und ein phoronartiger Körper $C_{10}H_{16}O$ (?) (ARMSTRONG, KIPPING, *Soc.* 63, 76). Rauchende Schwefelsäure (oder SO_3HCl) erzeugt Camphersulfonsäure $C_{10}H_{16}SO_4$. Campher, mit koncentrirter Salzsäure auf 170° erhitzt, zerfällt in Wasser und Cymol (ALEXEJEW, *Ж.* 12, 187). Durch Kochen mit alkoholischem Kali entstehen aus Campher: Borneol und Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$; erhitzt man bis auf 280°, so entstehen Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ und ein bei 238—240° siedendes Oel $C_{15}H_{24}O$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 99); nach KACHLER entsteht, bei längerem Kochen von Campher mit alkoholischem Kali, blos Campholsäure. Letztere Säure wird auch erhalten, wenn man Campher über erhitzten Natronkalk leitet. Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf 220° entsteht Bornylamin $C_{10}H_{19}N$, neben wenig Dibornylamin $(C_{10}H_{17})_2.NH$. Campher verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Säurechloride sind auf ihn ohne Wirkung. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Campheroxim und mit Phenylhydrazin zu der Verbindung $C_{10}H_{16}.N_2H(C_6H_5)$. Verhalten von Campher gegen Aldehyd: CAZENEUVE, *Bl.* 36, 650. — Campher, Hunden innerlich eingegeben, geht in den Harn als Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$ und Uramidocamphoglykuronsäure über.

Quantitative Bestimmung des Camphers. Man bestimmt das optische Drehungsvermögen einer Lösung von Campher in Benzol (FÖRSTER, *B.* 23, 2986). Ist c = die Anzahl Gramme Campher in 100 ccm Benzollösung, l = die Länge der Schicht und die beobachtete Drehung = α, so ist bei 20° $c = 115,2052\left(-1+\sqrt{1+0,0\,43\,6683.\frac{a}{l}}\right)$.

Jodwasserstoffcampher $HJ.C_{10}H_{16}O$. *B.* Beim Kochen von Campher mit Jod und Destilliren des erhaltenen Produktes (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 936). — Sehr zerfliefsliche Krystalle.

Nitrat $2C_{10}H_{16}O.N_2O_5$. *B.* Beim Kochen von Campher mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37); verflüchtigt sich beim Destilliren mit der Salpetersäure (KACHLER, *A.* 159, 283). — Farbloses Oel. Zersetzt sich beim Destilliren für sich. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, sofort in Salpetersäure und Campher. Löst sich unzersetzt in starkem Alkohol und Aether. Aetzende Alkalien wirken sogleich zersetzend ein, Pottaschelösung ist aber ohne Wirkung. Entwickelt, beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure, salpetrige Dämpfe.

Fluorborcampher $BFl_3.C_{10}H_{16}O$. *D.* Durch direkte Vereinigung der Komponenten (LANDOLPH, *J.* 1878, 640). — Feine Nadeln. Schmilzt gegen 70°. Sehr unbeständig. Entwickelt beim Erhitzen CO, C_2H_4, C_3H_6, C_6H_{10} (Siedep.: 80—90°), C_7H_{12} (Siedep.: 120 bis 130°), Cymol und polymere (?) Cymole (Siedep.: 310—320°).

Verbindung $C_{24}H_{28}S_3O_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 100 g Campher und 9 g Natrium in 500 g Xylol mit CS_2 (HALLER, *Dissertation*. Nancy 1879, S. 37). Man schüttelt das Produkt mit Wasser, verdunstet die wässrige Lösung im Wasserbade und krystallisirt den gebildeten Niederschlag, nach dem Waschen mit Alkohol, aus Benzol um. — Goldglänzende Nadeln (aus Benzol). Etwas löslich in siedendem, absolutem Alkohol, sehr leicht in CS_2. Wird von Alkalien nicht angegriffen.

Chloralhydratcampher $C_2HCl_3O.H_2O + C_{10}H_{16}O$. *D.* Durch Zusammenreiben der Komponenten (ZEIDLER, *J.* 1878, 645). — Erstarrt nicht bei —20°. Spec. Gew. = 1,2512. $[\alpha]_D$ = 33,45°. Mischt sich mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$; wird durch Wasser oder bei der Destillation in Campher und Chloralhydrat zerlegt.

Chloralkoholatcampher $C_2HCl_3O.C_2H_6O + C_{10}H_{16}O$ (?). Erstarrt nicht bei —20°. Spec. Gew. = 1,1777. $[\alpha]_D$ = 36,9° (ZEIDLER).

Glykosecampher $C_6H_{12}O_6$ und **Rohrzuckercampher** werden wie Benzaldehydglykose dargestellt und verhalten sich wie diese (H. SCHIFF, *A.* 244, 28).

d-Camphersemicarbazon $C_{11}H_{19}N_3O = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Vermischen von 15 g d-Campher, gelöst in 20 ccm Eisessig, mit der Lösung von 12 g salzsaurem Semicarbazid und 15 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser (TIEMANN, *B.* 28, 2192). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 236—238°. Schwer löslich in Aether, Ligroïn, $CHCl_3$ und Aceton.

Verbindungen mit Phenolen: LÉGER, *Bl.* [3] 4, 725. — **Phenolcampher** $C_{10}H_{16}O.C_6H_6O$. Erstarrt bei —23° krystallinisch. Spec. Gew. = 1,0205 bei 0°. — Phenolhemicampher $C_{10}H_{16}O.2C_6H_6O$. Bleibt bei —50° flüssig; spec. Gew. = 1,040 bei 0°. — α-Naphtolcampher $C_{10}H_{16}O.C_{10}H_8O$. Flüssig; spec. Gew. = 1,0327 bei 0°. — β-Naphtolcampher $5C_{10}H_{16}O.3C_{10}H_8O$. Flüssig; spec. Gew. = 1,0396 bei 0°. — Resorcincampher $C_{10}H_{16}O.C_6H_6O_2$. Grofse Tafeln. Schmelzp.: 29°. — Resorcin-

bicampher $2C_{10}H_{16}O.C_6H_6O_2$. Erstarrt bei 0° zu grofsen Krystallen. Spec. Gew. = 1,0366 bei 15°.

Salicylsäurecampher $2C_{10}H_{16}O.C_7H_6O_3$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 60° (LÉGER).

Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$. *B.* Beim Behandeln von 1 Thl. Campher mit $1^1/_3$ Thl. PCl_5 in der Kälte (SPITZER, *A.* 196, 262). Erwärmt sich das Gemenge, so tritt HCl aus, und man erhält chlorreichere Produkte, aber keinen Körper $C_{10}H_{15}Cl$ (SPITZER, *M.* 1, 312; vgl. PFAUNDLER, *A.* 115, 29). Unterwirft man im letzteren Falle das Produkt der Destillation, so geht Cymol über (LUGININ, LIPPMANN, *A. Spl.* 5, 260). Dasselbe Chlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ entsteht beim Chloriren von Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 361). — Feine Nadeln (aus Alkohol); rhombische Krystalle (aus Aether oder $POCl_3$). Schmelzp.: 155—155,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr, tritt HCl aus, und es entsteht Campher(?). Beim Erhitzen mit Chinolin entsteht Chlorcamphen $C_{10}H_{15}Cl$ (Siedep.: 198—200°) (MARSH, GARDNER, *Proc. chem. soc. N.* 136, 57). Beim Schmelzen mit Natrium wird Camphen $C_{10}H_{16}$, neben wenig Cymol und einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ (?), gebildet. Aus Campherchlorid, Alkyljodiden und Natrium entstehen Homologe des Camphens; z. B. bei Anwendung von Aethyljodid Aethylcamphen $C_{10}H_{15}.C_2H_5$. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Camphersäure und ein flüchtiges Oel $C_{24}H_{35}ClO_3$ (BALLO, *A.* 197, 336).

Monochlorcampher $C_{10}H_{15}ClO$. a. p-(α-)Chlorcampher. *D.* Durch Eintragen von Campher in eine koncentrirte, wässerige Lösung von unterchloriger Säure (WHEELER, *A.* 146, 81; CAZENEUVE, *Bl.* [3] 2, 710). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 124 bis 125°; siedet, unter geringer Zersetzung, bei 220° (C.). $[\alpha]_D = +40°$. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° wird Campher regenerirt. Kochende, rauchende Salpetersäure erzeugt Chlornitrocampher und Camphersäure. Beim Glühen mit Zinkstaub entweicht Cymol. Scheidet, beim Kochen mit Alkohol und Silbernitrat, AgCl aus.

b. o-(β-)Chlorcampher $C_3H_7.C\langle{}^{CHCl.CO}_{CH.CH_2}\rangle CH.CH_3$ (?). *B.* Beim Einleiten von Chlor (aus 1200 g NaCl bereitet) in die Lösung von 760 g Campher in 230 g absolutem Alkohol (CAZENEUVE, *Bl.* 38, 9; 39, 501). Beim Schmelzen von Chlorcamphocarbonsäure $C_{11}H_{15}ClO_3$ (R. SCHIFF, PULITI, *B.* 16, 888). — Orthorhombische Tafeln (aus Aether) (CAZENEUVE, MOREL, *Bl.* 44, 161). Schmelzp.: 92—92,5° (BALBIANO, *G.* 17, 96). Destillirt fast unzersetzt bei 240—247°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]j = +90°$. Etwas löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und in kochendem Alkohol. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Wird durch Aufkochen mit alkoholischem Kali oder mit $AgNO_3$ nicht verändert. Beim Erhitzen mit konc. NH_3 auf 180° entsteht Aminocampher. Bei mehrtägigem Stehen bei 30° von 1 Thl. Chlorcampher mit 5 Thln. Vitriolöl entstehen Krystalle $(OH)_2.C_9H_{11}O$, CH_3Cl und die Sulfonsäuren $OH.C_{10}H_{14}O.SO_3H$, $OH.C_{10}H_{13}O_5(SO_3H)_3$ u. a. (CAZDNEUVE, *Bl.* [3] 3, 679). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° entsteht erst Campher und dann Borneol. Regenerirt mit Natriumamalgam Campher. Auch beim Erhitzen mit Natronkalk wird Campher gebildet, während, beim Ueberleiten der Dämpfe von Campher über rothglühenden Kalk, Phenol entsteht. Beim Destilliren mit ($^1/_{10}$) $ZnCl_2$ entstehen Carvakrol und wenig Campholen C_9H_{16} (ETARD, *Bl.* [3] 9, 1052). Liefert mit Phenylhydrazin dieselben Produkte wie Bromcampher. Wird von alkoholischer Chamäleonlösung zu Camphersäure oxydirt (BALBIANO, *G.* 17, 243).

c. γ-Chlorcampher (?). *B.* Entsteht, neben β-Chlorcampher, beim Chloriren einer alkoholischen Campherlösung und findet sich in den Mutterlaugen, welche beim Ausscheiden und Umkrystallisiren des β-Chlorcamphers erhalten werden (CAZENEUVE, *Bl.* 39, 116). — Baumartige Krystalle. Schmelzp.: 100°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 230—237°. $[\alpha]_D = +90°$. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Wird durch Kochen mit Alkohol und $AgNO_3$ nicht verändert. Wandelt sich, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in β-Chlorcampher um. Wirkt auf Phenylhydrazin langsamer ein, als β-Chlorcampher, liefert aber dieselben Produkte (BALBIANO, *G.* 17, 97). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Camphersäure oxydirt (BALBIANO, *G.* 17, 243).

d. d-π-Chlorcampher. *B.* Bei $^1/_4$stündigem Erhitzen von 160° bis auf 190° von je 2 g d-Camphersulfonsäurechlorid (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 377). Man destillirt das Produkt im Dampfstrome. — Sublimirt in tetragonalen Nadeln und Prismen. Schmelzp.: 139—139,3°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Für die Lösung von 0,5882 g zu 25 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = 99,88°$.

e. i-π-Chlorcampher. *B.* Beim Erhitzen bis auf 190° von je 2 g i-Camphersulfonsäurechlorid (K., P., *Soc.* 67, 379). — Farnkrautähnliche Gebilde (aus verd. Alkohol).

Schmelzp.: 138—138,3°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wandelt sich, in der Wärme, in eine leichter schmelzbare, unbeständige Reaktion um.

Dichlorcampher $C_{10}H_{14}Cl_2O$. a. α-Dichlorcampher. *D.* Man leitet, bis zur Erschöpfung, Chlor in eine auf 80—90° erwärmte Lösung von 76 Thln. Campher in 23 Thln. absoluten Alkohol, wäscht das Produkt mit heifsem Wasser und löst es dann in dem gleichen Volumen Alkohol (von 93 %). Die Lösung wird durch Kochsalz und Eis abgekühlt und der erhaltene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (Cazeneuve, *Bl.* 37, 454). Derselbe (?) Dichlorcampher entsteht bei der Einwirkung von $SO_2.Cl_2$ auf Campher (E. Dubois, *J.* 1882, 770). — Orthorhombische Prismen. Schmelzp.: 96°. Sublimirt zwischen 96 und 200° unzersetzt. Entwickelt oberhalb 200° Salzsäure und destillirt bei 263°. Spec. Gew. = 4,2. [α]j = + 57,3° (für die Lösung in Alkohol oder $CHCl_3$). Wenig löslich in heifsem Wasser, gar nicht in kaltem. Wenig löslich in kaltem Alkohol, fast in jedem Verhältniss löslich in heifsem. Löslich in Aether; sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, sehr wenig in heifser Essigsäure.

b. β-Dichlorcampher. *D.* Findet sich in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des α-Dichlorcamphers. Diese Laugen werden mit Wasser gefällt, der Niederschlag auf Gypsplatten gebracht, dann mit Alkohol (von 40 %) gewaschen und in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird in ein Kältegemisch gebracht und mit wenig Eiswasser versetzt (Cazeneuve, *Bl.* 38, 8). — Undeutliche Krystalle. Wird bei 70° weich und schmilzt bei 77°. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist [α]j = + 60,6°. In kaltem Alkohol viel leichter löslich, als α-Dichlorcampher. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol.

c. α-π-Dichlorcampher. *B.* Bei ¼stündigem Erwärmen auf 170° von Chlorcamphersulfonsäurechlorid (Kipping, Pope, *Soc.* 67, 389). — Lange, flache, orthorhombische (*Soc.* 67, 391) Prismen (aus kaltem Essigäther). Schmelzp.: 118—118,5°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. Für die Lösung von 1,038 g zu 25 ccm $CHCl_3$ und bei 12° ist $[\alpha]_D$ = 86,74°. Beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entsteht d-π-Chlorcampher.

Trichlorcampher $C_{10}H_{13}Cl_3O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenen Monochlorcampher (Cazeneuve, *J.* 1884, 1063). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 54°. Rechtsdrehend: [α]j = + 64°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Campherbromid $C_{10}H_{16}O.Br_2$. *D.* Durch Vermischen einer Lösung von Campher in $CHCl_3$ mit Brom (Swarts, *J.* 1862, 462; Laurent, *Berz. Jahresber.* 21, 353). — Rothes Krystallpulver. Zersetzt sich an der Luft äufserst schnell unter Entwickelung von Brom. Zerfällt beim Erhitzen für sich in HBr und Bromcampher.

Bromcampher $C_{10}H_{15}BrO$. a. o-Derivat $\begin{array}{l} CH_2 - CH - CHBr \\ \quad CH_3.\dot{C}.CH_3 \\ CH_2 - C(CH_3).CO \end{array}$. *B.* Man übergiefst allmählich 13 Thle. Campher mit 12 Thln. Brom, erhitzt das Gemenge auf 130° und löst es dann in 12 Thln. Ligroïn. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Ligroïn oder Alkohol umkrystallisirt (Maisch, *J.* 1873, 499). Aus den Mutterlaugen scheidet sich ein Oel ab, welches beim Erhitzen auf 200—220° noch Bromcampher liefert (Gault, *J.* 1874, 538). — Man löst 30 Thle. Campher und 32 Thle. Brom in 18 Thln. Chloroform und destillirt dieses, nach einigen Stunden, ab. Der im Rückstand befindliche Bromcampher wird mit Alkohol gewaschen und aus Aether umkrystallisirt (Keller, *J.* 1880, 726) Entsteht auch beim Kochen von Bromcamphocarbonsäure mit alkoholischem Kali (Aschan, *B.* 27, 1445). — Monokline Prismen (aus Alkohol) (Montgolfier, *A. ch.* [5] 14, 110; Bodewig, *J.* 1881, 626). Schmelzp.: 76°; Siedep.: 274° (Perkin, *A. Spl.* 4, 125). Sublimirt schwer bei gewöhnlicher Temperatur. Riecht wie Campher. Spec. Gew. = 1,437—1,449 (Schröder, *B.* 13, 1073). Molekularbrechungsvermögen = 90,71 (Kanonnikow, *J. pr.* [2] 31, 348). Rechtsdrehend; in alkoholischer Lösung (von 10 %) ist $[\alpha]_D$ = 140°. 100 Thle. Alkohol lösen bei 15° 12.1 Thl.; bei 25,5° 19,7; bei 50° 130 und bei 61° 705 Thle. (Müller, *A. ch.* [6] 27, 409). Leicht löslich in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$, CCl_4, Benzol. Giebt, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Camphersäure und Bromnitrocampher. Wird von alkoholischer Chamäleonlösung zu Camphersäure oxydirt (Balbiano, *G.* 17, 242). SO_3HCl erzeugt Bromcamphersulfonsäurechlorid. Mit Brom entsteht bei 120° α-Dibromcampher und mit übertchüssigem Brom bei 130° β-Dibromcampher (Armstrong, Matthews, *B.* 11, 150). Giebt, beim Erhitzen mit Chlorzink auf 150—160°, HBr, Hexahydro-p-Xylol C_8H_{16} (R. Schiff, *B.* 13, 1407), Phenole (Siedep.: 205—220° und besonders von 220—230°, wahrscheinlich Carvakrol enthaltend) und daneben wasserstoffärmere Phenole (R. Schiff, *G.* 11, 532). Bromcampher, in Toluol gelöst, liefert mit Natrium Natriumcampher $C_{10}H_{15}O.Na$ und Dicamphochinon $C_{20}H_{28}O_2$; mit

nascirendem Wasserstoff oder alkoholischem Kali behandelt, geht er in Campher über (SCHIFF; vgl. SILVA, *Bl.* 23, 230). PCl_5 ist auf Bromcampher selbst bei 100° ohne Wirkung (R. SCHIFF, *B.* 14, 378; KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 205). Liefert mit freiem Hydroxylamin Campheroxim $C_{10}H_{17}NO$; salzsaures Hydroxylamin reagirt aber nicht mit Bromcampher (GOLDSCHMIDT, KOREFF, *B.* 18, 1635). Liefert mit Phenylhydrazin Camphyldiphenylhydrazin $C_{22}H_{28}N_4$.

Bromid $C_{10}H_{15}BrO.Br_2$ (?). Krystallinische Masse (PERKIN, *A. Spl.* 4, 126). Ist flüssig und sehr unbeständig (SWARTS, *Z.* 1866, 628).

b. p-Derivat (?). *B.* Beim Schütteln von Campher mit einer wässerigen Lösung von unterbromiger Säure (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 2, 713). — Kleine Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 144—145°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Für eine 5,5procentige Lösung in Alkohol (von 93°) ist $[\alpha]_D = +40°$. Verhält sich ganz wie p-Chlorcampher. ALVISI (*G.* 22 [1] 267) vermochte nicht, diesen Körper zu erhalten.

c. β-Bromcampher. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine alkoholische Campherlösung (MARSH, *Soc.* 57, 828; 59, 968; vgl. SWARTS, *J.* 1862, 463; *Z.* 1866, 628). — Campherähnliche Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 61°. Siedet unzersetzt bei 130° bei 10 mm. Geht, bei der Destillation, an der Luft, theilweise in o-Bromcampher über. $[\alpha]_D = +29,4°$. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn. Liefert mit SO_3HCl eine Sulfonsäure $C_{10}H_{15}BrSO_4$.

d. d-π-Bromcampher. *B.* Bei 5—7 Min. langem Erhitzen auf 155° von je 4 g d-Camphersulfonsäurebromid (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 382). Bei der Reduktion von απ-Dibromcampher mit Natriumamalgam u. s. w. (REVIS, KIPPING, *Proceed. chem. soc.* Nr. 163, 48). — Tetragonale (*Soc.* 67, 386), durchsichtige Prismen (aus kaltem Ligroïn). Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 93,4°. Zuweilen werden, bei raschem Krystallisiren aus warmer Lösung, bei 60—63° schmelzende Krystalle erhalten. Auch durch langsames Erkalten des auf 95° erhitzten Bromcamphers entsteht die bei 60—63° schmelzende Modifikation. Durch Berührung mit einem bei 93° schmelzenden Krystall erfolgt sofort Umwandlung der niedrig- in die hochschmelzende Modifikation. Für die Lösung von 1,58 g zu 25 ccm $CHCl_3$ bei 15° ist $[\alpha]_D = 116,01°$. — Das **Oxim** schmilzt bei 124,5°.

e. r-π-Bromcampher. *B.* Beim Erhitzen von je 2 g i-Camphersulfonsäurebromid auf 150° (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 387). — Dicke Pyramiden (aus Aether). Schmelzp.: 92,7°. Weniger löslich (in Ligroïn) als d-π-Bromcampher.

Camphenonhydrobromid $C_7H_{13}\left\langle{CBr \atop CO}\right\rangle CH_2$. *B.* Bei 2tägigem Stehen von Camphenon mit einer Lösung von Bromwasserstoffgas in Eisessig (ANGELI, RIMINI, *G.* 26 [2] 49). — Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 114°. Sehr beständig gegen Säuren. Wird von alkoholischem Kali leicht in Camphenon und HBr gespalten. NH_3O erzeugt Camphenonoxim.

Dibromcampher $C_{10}H_{14}Br_2O$ (KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 205). a. α-Dibromcampher. *B.* Aus o-Bromcampher mit Brom (KACHLER, SPITZER) oder mit PBr_5 (SWARTS, *B.* 15, 1621). — *D.* Man erhitzt Monobromcampher mit (1 Mol.) Brom und etwas $CHCl_3$ am Rückflusskühler und lässt den erhaltenen Syrup längere Zeit stehen. Es scheidet sich α-Dibromcampher ab, den man aus Alkohol umkrystallisirt (KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 486). — Rhombische Krystalle (aus Ligroïn) (ZEPHAROVICH, *M.* 3, 231). Schmelzp.: 61°. Mit Wasserdämpfen flüchtig; zersetzt sich bei der Destillation für sich. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Ligroïn. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 20° 22 Thle. (SWARTS). Wird von Wasser bei 120° kaum angegriffen. Liefert, beim Kochen mit konc. Kalilauge, Monobromcampher (R. SCHIFF, *B.* 14, 1379; ALVISI, *G.* 22 [1] 268). Auch Phenylhydrazin erzeugt Bromcampher, resp. dessen Phenylhydrazinderivat (ALVISI). Wird, in alkoholisch-ätherischer Lösung, von Natriumamalgam in Monobromcampher und endlich in Campher zurück verwandelt. Wird von gewöhnlicher Salpetersäure nicht angegriffen; bei anhaltendem Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen koncentrirter und rauchender Salpetersäure entstehen $CHBr(NO_2)_2$, Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5$ und Oxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$ (KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 554). Rauchende Salpetersäure erzeugt einen Körper $C_{10}H_{12}Br_2O_2$. Höchst konc. HNO_3 erzeugt Dibromcampholid $C_{10}H_{14}Br_2O_2$. PCl_5 und PBr_5 wirken auf α-Dibromcampher nicht ein. Mit Natrium und CO_2 wird Camphocarbonsäure gebildet. Giebt mit Chloralhydrat eine teigige Verbindung (SWARTS, *B.* 15, 2135).

Verbindung $C_{10}H_{13}BrO_2$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2O_2$ (s. u.) mit Zinkstaub und NH_3 (FORSTER, *Proceed. chem. soc.* Nr. 146, 5). — Dünne, glänzende Tafeln. Schmelzp.: 159°. Phenolartig. Liefert, mit Brom, wieder die Verbindung

$C_{10}H_{12}Br_2O_2$. Auf Zusatz von rauch. HNO_3 zur eisessigsauren Lösung entsteht eine bei 125° schmelzende Verbindung $C_9H_{12}Br(NO_2)O$.

Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2O_2$. Entsteht, neben wenig α Bromcampher, beim Behandeln von α-Dibromcampher mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (FORSTER, *Proceed. chem. soc.* Nr. 146, 5). — Lange, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Indifferent. **Mit Zinkstaub und NH_3 entsteht die Verbindung $C_{10}H_{13}BrO_2$.**

b. β-Dibromcampher. *B.* Beim Erhitzen von o-Monobromcampher oder α-Dibromcampher mit überschüssigem Brom auf 120—125° (K., S.; vgl. SWARTS, *B.* 15, 1622). — *D.* Man erhitzt in Röhren von 75—80 cm Länge und 15—17 mm innerem Durchmesser ein Gemenge von 11 g Bromcampher und 12 g Brom 6—10 Stunden lang auf 110—120°. Der Röhreninhalt wird mit absolutem Alkohol und etwas Aether versetzt und der gefällte Niederschlag aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 486). — Tafeln des rhombischen Systems (aus Alkohol) (ZEPHAROVICH, *M.* 3, 231). Schmelzp.: 115°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in kochendem Wasser, schwer in Essigäther und Ligroïn, leichter in Aether. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 20° 3,75 Thle. (SWARTS). Wandelt sich, beim Erhitzen auf 120°, in einer Atmosphäre von HBr in α-Dibromcampher um (SWARTS, *B.* 15, 2135). Giebt mit Silberacetat AgBr. Wird von PCl_5 nicht angegriffen, auch nicht von Wasser bei 130°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, KBr und ein Oel, aber keinen Bromcampher. Mit Natrium und CO_2 entstehen Harze, aber keine Camphocarbonsäure. Giebt mit PBr_5 Tribromcampher. Rauchende Salpetersäure erzeugt Dibromnitrocampher. Mit Natriumamalgam werden Campher und wenig Campholensäure $C_{10}H_{16}O_2$ gebildet. Verbindet sich nicht mit Chloralhydrat. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. Mit Phenylhydrazin entsteht das Derivat $C_{10}H_{14}(N_2H.C_6H_5)_2$.

c. α-π-Dibromcampher. *B.* Beim Erhitzen von Bromcamphersulfonsäurebromid auf 165° (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 391). — Stark glänzende, orthorhombische (*Soc.* 67, 392) Prismen (aus Essigäther); seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 152 bis 153°. Für die Lösung von 0,98 g zu 25 ccm $CHCl_3$, t = 13°, ist $[\alpha]_D$ = 98,85°. Bei der Reduktion entsteht d-π-Bromcampher. Beim Kochen mit konc. HNO_3 entstehen Dibromnitrocampher und Bromcamphersäure.

d. Camphenondibromid $C_7H_{13}\langle{}^{CBr}_{CO}\rangle CHBr$. *B.* Aus Camphenon, gelöst in $CHCl_3$, und (2 At.) Brom (ANGELI, RIMINI, *G.* 26 [2] 50). — Große Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 58—59°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von alkoholischem Kali sofort in Bromcamphenon und HBr zerlegt.

Tribromcampher $C_{10}H_{13}Br_3O$. *B.* Beim Erhitzen von β-Dibromcampher mit PBr_5, im Rohr, auf 100° (DE LA ROYÈRE, *Bl.* 38, 580). — Prismen. Gleicht dem Monobromcampher. Schmelzp.: 63—64°. Löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in kaltem. Löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$. Wird von nascirendem Wasserstoff in Campher zurück verwandelt.

Chlorbromcampher $C_{10}H_{14}ClBrO$. a. α-Derivat. *B.* Man erhitzt o-Chlorcampher mit (1 Mol.) Brom 5 Stunden lang, im Rohr, auf 100°, wäscht das Produkt mit warmem Wasser und dann mit warmem, etwas alkalihaltigem Wasser und hierauf mit kaltem Alkohol (von 80 %). Das Ungelöste wird auf einige Stunden an die Sonne gestellt und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (CAZENEUVE, *Bl.* 44, 116). — Nadeln oder rektanguläre Tafeln (aus Alkohol). Orthorhombische Prismen (CAZENEUVE, MOREL, *Bl.* 44, 164). Schmelzp.: 98°. Für die Lösung in $HCCl_3$ ist $[\alpha]_j$ = + 78°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem und in Aether. Wird von alkoholischem Silberacetat bei 120° nicht angegriffen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$.

b. β-Derivat. *B.* Bei einstündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von o-Chlorcampher mit (1 Mol.) Brom (CAZENEUVE, *Bl.* 44, 118). — Trimetrische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 51,5°. $[\alpha]_j$ = + 51°. In kaltem Alkohol leichter löslich als das α-Derivat. Sehr leicht löslich in Aether. Die Lösungen in Alkohol und besonders in Aether zersetzen sich theilweise beim Stehen an der Luft (Unterschied vom α-Derivat). Zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischem Silbernitrat.

c. α-π-Chlorbromcampher. *B.* Beim Erhitzen von je 5 g Chlorcamphersulfonsäurebromid auf 150° (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 393). — Orthorhombische (*Soc.* 67, 394) Prismen (aus kaltem Essigäther). Schmelzp.: 138—138,5°. Für die Lösung von 1,679 g zu 25 ccm $CHCl_3$, t = 14°, ist $[\alpha]_D$ = 85,24°.

d. α-π-Bromchlorcampher. *B.* Beim Erhitzen von α-Bromcamphersulfonsäurechlorid (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 394). — Orthorhombische (*Soc.* 67, 397) Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 132—133°.

Jodcampher $C_{10}H_{15}JO$. *B.* Durch Behandeln von Natriumcampher mit Jod oder mit Jodcyan (HALLER, *Dissertation*, Nancy 1879). — *D.* Man bereitet sich Natriumcampher durch Eintragen von 9 Thln. Natrium in eine Lösung von 100 Thln. Campher in 500 Thln. Toluol und giefst die Lösung von (1 Mol.) Jod in Benzol hinzu. Nach beendeter Reaktion wird die Benzollösung an der Luft verdunstet und der Rückstand vom ausgeschiedenen Campher abgesogen. Das ölige Filtrat entfärbt man durch Sodalösung, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird an der Luft verdunstet und dann durch Erwärmen auf höchstens 80—90° vom Campher befreit. Das rückständige Oel erstarrt in der Kälte. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Trimetrische Prismen. Schmelzp.: 43—44°. $[\alpha]_D = +160,42°$. Entwickelt bei 150° Jod. Unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von $AgNO_2$ und wässeriger Kalilauge nicht angegriffen. Beim Kochen mit koncentrirtem, alkoholischem Kali scheint Oxycampher zu entstehen.

Nitrosocampher $C_{10}H_{15}NO_2$. a. Verbindung $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH.NO\\ \vdots\\ CO\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Kochen von 300 g Chlornitrocampher mit (1500 g) Alkohol und Kupferzink (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 558). Man kocht eine halbe Stunde lang, filtrirt und verdampft das Filtrat fast zur Trockne. — Blättchen (aus siedendem Alkohol). Zersetzt sich gegen 180°. Für eine 0,81 procentige Lösung in Benzol ist $[\alpha]_D = +195°$. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Aminocampher. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen NH_3 und KNO_3. Oxydirt sich schon an der Luft, unter Entwickelung von N_2O_4, NO und CO_2. Wirkt stark oxydirend auf organische Körper. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion.

b. Isonitrosocampher $C_{10}H_{14}(N.OH)O$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim allmählichen Versetzen eines gekühlten Gemisches von 102 g Campher, 550 ccm Aether und 15,2 g Natrium mit 78 g Isoamylnitrit (CLAISEN, MANASSE, *A.* 274, 73). Man lässt einige Stunden stehen, versetzt dann mit Eiswasser, schüttelt die Lösung mit Aether aus und säuert mit Essigsäure an. Man lässt ein Gemisch aus 100 g Camphocarbonsäure, 500 g Wasser und 45 g $NaNO_2$ (gelöst in wenig Wasser) 6 Stunden lang, unter Umschütteln, stehen und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus Wasser um (ODDO, *G.* 23 [1] 87). — Kleine, trimetrische (ARZRUNI, *A.* 274, 76) Prismen (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 153—154°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Alkalien und Benzol, schwer in Ligroïn. Wird aus der Lösung in Natron durch CO_2 gefällt. Liefert, mit HNO_2 oder SO_2, Campher-o-Chinon $C_{10}H_{14}O_2$. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Camphersäureimid. Mit konc. HCl entstehen Campheramidsäure $C_{10}H_{17}NO_3$ und wenig Camphersäureimid. Hydroxylamin erzeugt 3 isomere Dioxime. Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{16}H_{21}N_3O$. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Aminocampher. Beim Behandeln mit PCl_5, PCl_3 oder Acetylchlorid (und dann mit Wasser) entsteht Cyanlauronsäure $CN.C_8H_{14}.CO_2H$. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° entsteht Camphenamidsäure.

Methyläther $C_{11}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{14}NO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 188—192° bei 90 mm (ODDO, *G.* 23 [1] 302).

Aethyläther $C_{12}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{14}NO_2.C_2H_5$. Seideglänzende Schuppen oder Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 72—73°; Siedep.: 204—212° bei 180 mm (ODDO). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Verbindung $C_{12}H_{15}NO_2$. *B.* Bei 5stündigem Kochen von Isonitrosocampher mit Acetylchlorid (ODDO). — Mikroskopische Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 172°. Sehr schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$.

Pernitrosocamphenon $C_{10}H_{14}N_2O_2$. *B.* Aus Camphenonoxim und HNO_2 (ANGELI, RIMINI, *B.* 28, 1078). — Schmelzp.: 47°. Unlöslich in Alkalien und Säuren. Verbindet sich mit Brom zu Dibrompernitrosocampher $C_{10}H_{14}Br_2N_2O_2$.

Pernitrosocampher $C_{10}H_{16}(NO)_2$ — **Brompernitrosocampher** $C_{10}H_{15}BrN_2O_2$ — **Dibrompernitrosocampher** $C_{10}H_{14}Br_2N_2O_2$ s. Campherimin $C_{10}H_{17}N$.

Nitrocampher $C_{10}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{15}(NO_2)O$. a. α-Derivat. *B.* Durch Reduktion von α-Chlornitrocampher (CAZENEUVE, *Bl.* 47, 920). — *D.* Man kocht 35 Minuten lang 300 g rohen Chlornitrocampher mit 1500 g Alkohol (von 93 %) und Kupferzink (dargestellt durch Uebergiefsen von 600 g granulirtem Zink mit 1 l einer 10 procentigen Kupfervitriollösung). Man giefst die alkoholische Lösung in Wasser (auf 1 Thl. Lösung 4 Thle. Wasser, das mit 50 mg Salzsäure angesäuert ist). Den Niederschlag löst man in Natronlauge, fällt die filtrirte mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Alko-

hol (von 93 %), dann aus Benzol um (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 242). Wird der durch HCl erhaltene Niederschlag abgepresst und mit kaltem Alkohol von 60 % gewaschen, so wird der β-Nitrocampher aufgelöst, und α-Nitrocampher bleibt zurück. — Monokline (MOREL, *Bl.* 47, 922) Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 100—101°. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Mol.-Verbrennungswärme = 1370,5 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 20, 7). Linksdrehend; für eine alkoholische Lösung von 3,33 % ist $[\alpha]j = -7,5°$; für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei 0,76 % $[\alpha]j = -140°$; bei 5,206 % $[\alpha]j = -102°$; bei 19,978 % $[\alpha]j = -98°$ (CAZENEUVE; PESCETTA, *G.* 25 [2] 418). Die alkoholische Lösung des Natriumsalzes wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Zersetzt sich, beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, unter Bildung von NH_3 und HNO_3. Löst sich in Salpeterschwefelsäure unter Bildung von Camphersäure. Auch beim Kochen mit Alkohol und Zink entsteht Camphersäure. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Kalilauge. — Reagirt sauer; zerlegt Carbonate. Verbindet sich mit Basen und Alkoholen. Liefert mit Phenylhydrazin das Campherhydrazon $C_{16}H_{22}N_2$. — $C_{10}H_{15}NO_3.HCl$. Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 127 bis 128° unter Zersetzung (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 243). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol. Wandelt sich, beim Kochen mit konc. Salzsäure, in das isomere Camphonitrophenol um. Liefert mit Alkohol den polymeren Körper Tricamphonitrophenol $(C_{10}H_{15}NO_3)_3 + 3H_2O$.

Salze: CAZENEUVE, *Bl.* 49, 92. — $Na.C_{10}H_{14}NO_3$. Krystallbüschel (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $[\alpha]_D = +298°$. — $K.\bar{A}$. Krusten. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Kleine Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. *D.* Man kocht Chlornitrocampher mit Alkohol und gekörntem Zink, das mit gefälltem Kupfer bedeckt ist. — Orthorhombische Tafeln (aus Alkohol von 93 %). Sehr wenig löslich in Wasser und Aether. $[\alpha]_D = +275°$. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine, grüne Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol.

b. β-Derivat. *B.* Beim Vermischen von Bromnitrocampher mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln desselben, in ätherischer Lösung, mit Zink und Schwefelsäure (R. SCHIFF, *B.* 13, 1403). Durch Reduktion von β-Chlornitrocampher (CAZENEUVE, *Bl.* 47, 925). Wird leichter rein erhalten durch längeres Kochen von α-Chlornitrocampher (1 Thl.) mit 20 Thln. Toluol und (2 At.) Natrium (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 2, 707). Man zerlegt das gefällte Natriumsalz dnrch HCl. — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—84°. Mol.-Verbrennungswärme = 1332,8 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6], 29, 9). Löst sich in wässerigem Alkohol (Unterschied vom α-Derivat). Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend (bei 3,33 % ist $[\alpha]j = +7,5°$), die Lösung in Benzol linksdrehend (bei 3,33 % ist $[\alpha]j = -75°$). Die alkoholische Lösung des Natriumsalzes wird durch $FeCl_3$ roth gefärbt. Sehr unbeständig; wird durch kochende Alkalien zerstört. Koncentrische Kalilauge erzeugt Kaliumnitrit. Giebt die Nitrosoreaktion. Liefert, beim Erhitzen mit Salpetersäure, Camphersäure. Zerfällt, beim Erhitzen im Wasserdampfstrome, in Camphersäure, resp. deren Anhydrid und NH_3. Giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. Wird von Natriumamalgam zu Aminocampher reducirt. Wird durch Natrium und Alkohol in α-Nitrocampher umgewandelt (TARUGI, *G.* 24 [1] 529). Verbindet sich mit Basen; die Salze sind viel löslicher als jene des α-Derivates.

Camphonitrosophenol $C_{10}H_{15}NO_3 + H_2O = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C.NO_2 \\ \ddot{C}.OH \end{matrix}\right. + H_2O$. *B.* Bei ½stündigem Kochen von (1 Thl.) α-Nitrocampher mit (10 Thln.) konc. Salzsäure (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 417). Man verdünnt mit dem dreifachen Volum Wasser, filtrirt, verdunstet das Filtrat zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus heifsem Wasser um. — Trimetrische (MOREL, *Bl.* [3] 1, 419) Prismen (aus Alkohol). Erweicht bei 60° und schmilzt bei 70°. Wird schon bei 30° wasserfrei und schmizt dann bei 220°. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 5,1 Thl., bei 15,5 Thln. 6,45 Thle., bei 31° 10,41 Thle. Mischbar mit heifsem Wasser. Für eine Lösung von 1,9 % in absol. Alkohol ist $[\alpha]_D = +10°$. Liefert ein Acetylderivat. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Liefert, beim Kochen mit konc. Kalilauge oder beim Behandeln mit Natriumamalgam, Tricamphonitrophenol. $FeCl_3$ bewirkt eine Rothfärbung. Reagirt sauer. Die Salze sind meist in Wasser löslich und schwach rechtsdrehend. — $Na.C_{10}H_{14}NO_3 + 2H_2O$. Nadeln (aus heifsem Alkohol) (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 424). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — $Ca(C_{10}H_{14}NO_3)_2$ (bei 100°). Niederschlag.

Aethyläther $C_{12}H_{19}NO_3 = C_{10}H_{14}NO_3.C_2H_5$. Bei dreistündigem Erhitzen auf 120° von trockenem Natriumcamphonitrophenol mit C_2H_5J (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 469). — Grofse Prismen (aus siedendem Alkohol von 63 %). Schmelzp.: 54°. Nicht destillirbar. Schwach rechtsdrehend.

Phosphat $(C_{10}H_{14}NO_2)_3PO_4$. *B.* Beim Kochen von Camphonitrophenol mit PCl_3 (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 469). — Amorph. Zersetzt sich, in der Hitze, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol u. s. w.

Acetat $C_{12}H_{17}NO_4 = C_{10}H_{14}NO_3.C_2H_3O$. *B.* Aus Camphonitrophenol und überschüssigem Acetylchlorid (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 468). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 115°. Siedet, unter Zersetzung, bei 150°. Für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = + 4,25°$.

Benzoat $C_{17}H_{19}NO_4 = C_{10}H_{14}NO_3.C_7H_5O$. Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 131° (CAZENEUVE). Unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Phtalat $C_{28}H_{32}N_2O_8 = (C_{10}H_{14}NO_3)_2.C_8H_4O_2$. Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 275° (CAZENEUVE). Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Tricamphonitrophenol $(C_{10}H_{15}NO_3)_3 + 3H_2O$. *B.* Bei kurzem Kochen von (1 Thl.) α-Nitrocampherhydrochlorid mit (5 Thln.) Alkohol (von 60%) und (1 ccm) Salzsäure (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 244). Man verdünnt mit dem dreifachen Volum Wasser und entfernt aus der filtrirten Lösung, durch Silberoxyd, die überschüssige Salzsäure. Die Flüssigkeit wird im Vakuum über H_2SO_4 verdunstet. Entsteht beim Kochen des isomeren Camphonitrophenols mit Kalilauge oder beim Behandeln desselben mit Natriumamalgam (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 422). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 75°. Verliert, im Vakuum über Vitriolöl, 3 Mol. Wasser und schmilzt dann bei 98°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Liefert ein Acetylderivat. Die Lösung in wässerigem Alkohol wird durch $FeCl_3$ blutroth gefärbt; in Gegenwart von etwas Säure bewirkt $FeCl_3$ eine violette rothe Färbung. — $BaH(C_{10}H_{14}NO_3)_3 + 3H_2O$. Niederschlag.

Chlornitrocampher $C_{10}H_{14}Cl(NO_2)$. *B.* Entsteht in zwei Modifikationen, neben etwas Camphersäure, beim Erwärmen von o-Chlorcampher mit sehr koncentrirter Salpetersäure (R. SCHIFF, PULITI, *B.* 16, 888). Man destillirt das Produkt mit Wasser und behandelt den Rückstand mit kaltem Alkohol, wobei α-Chlornitrocampher zurück bleibt. Zink-Kupfer, in Gegenwart von Alkohol, führt die beiden Chlornitrocampher in Nitrosocampher und in zwei isomere Nitrocampher über.

a. α-Derivat. Entsteht auch, neben β-Chlornitrocampher, bei raschem Einkochen von 200 g β-Chlorcampher mit 800 g rauchender Salpetersäure, bis das Totalgewicht der Lösung 400 g beträgt (CAZENEUVE, *Bl.* 39, 504). Man fällt mit Wasser, behandelt den mit NH_3 gewaschenen Niederschlag mit kaltem Alkohol von 80% und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol (von 93%) um (C., *Bl.* 47, 926). — Kleine, orthorhombische Prismen (CAZENEUVE, MOREL, *Bl.* 44, 164). Schmelzp.: 95°. $[\alpha]_j = -62°$. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Toluol und Natrium, β-Nitrocampher. Giebt die Nitrosoreaktion. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Kaliumnitrit. Beim Erhitzen, für sich, entsteht wenig Campherchinon.

b. β-Derivat. Mikroskopische, baumförmige Gebilde (aus Alkohol von 93%); erweicht bei 91° und schmilzt bei 98° (CAZENEUVE, *Bl.* 49, 427). Schmelzp.: 110° (SCH., P.). Zersetzt sich unterhalb 200° (CAZENEUVE, *Bl.* 41, 286). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether u. s. w. Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Wird schon durch kalte Alkalien zersetzt, unter Bildung von Nitrocampher (SCH., P.).

Beim Einleiten von Chlor in eine kalische Lösung von Nitrocampher scheidet sich der **Körper** $C_{30}H_{43}Cl_2N_3O_{11}$ aus (R. SCHIFF, *G.* 11, 26). Derselbe krystallisirt aus wässerigem Alkohol, schmilzt bei 110° und löst sich nicht in Säuren und Alkalien.

Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes von Nitrocampher entsteht ein **Niederschlag** $C_{30}H_{43}Br_2N_3O_{11}$ der aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirt und bei 94—95° schmilzt (R. SCHIFF, *G.* 11, 22). Derselbe ist in Säuren und Alkalien unlöslich, löst sich aber ziemlich leicht in heißem Alkohol. Wird von wässerigen Alkalien, beim Kochen, nicht verändert; beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Nitrocampher. Erhitzt man eine Lösung des Körpers in Toluol mit Natrium, so werden Nitrocampher und Bromnitrocampher gebildet.

Bromnitrocampher $C_{10}H_{14}BrNO_3 = C_{10}H_{14}Br(NO_2)O$. a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben Camphersäure, beim Erwärmen von Bromcampher mit Salpetersäure (R. SCHIFF, *B.* 13, 1402; CAZENEUVE, *Bl.* 42, 69). — Orthorhombische Prismen (CAZENEUVE, MOREL, *Bl.* 44, 165). Schmelzp.: 104—105°. $[\alpha]_j = -27°$ (C.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Alkalien und Säuren. Entwickelt, beim Erhitzen für sich oder mit Vitriolöl, Brom und salpetrige Dämpfe. Wird von Reduktionsmitteln, auch durch alkoholische Kalilauge, zunächst in Nitrocampher übergeführt.

b. π-Brom-α-Nitrocampher. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von 1 Thl. $\alpha\pi$-Dibrom-α-Nitrocampher, gelöst in 5 Thln. Methylalkohol, mit 2 Mol. wässeriger Kalilauge

(LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* 69, 309). Man fällt die filtrirte Lösung durch verd. H_2SO_4. — Krystallisirt aus Alkohol, Essigäther, Aceton oder verd. Essigsäure, in orthorhombischen, langen Nadeln, die bei 126° schmelzen. Aus einer kalten Lösung in 1 Vol. $CHCl_3$ + 1 Vol. Essigäther schiefsen tetragonale (*Soc.* 69, 311) Pyramiden an, die (im unverletzten Zustande) bei 108° schmelzen, nach dem Erstarren aber bei 126°. Aus einer kalten Lösung in $CHCl_3$ werden orthorhombische (*Soc.* 69, 312) Tafeln erhalten, die (nicht zerrieben) bei 142° und, nach dem Erstarren, bei 126° schmelzen. Für eine Lösung von 1,731 g in 25 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = 33°$. Beim Kochen mit konc. HNO_3 entsteht π-Bromcamphersäure (Schmelzp.: 217°). Wird, durch Erwärmen mit konc. HCl, in π-Brom-α-Isonitrocampher umgewandelt. Natriumamalgam reducirt zu Bromaminocampher; mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Aminocampher. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Kräftige Säure. — $K.C_{10}H_{13}BrNO_3 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Unlöslich in Wasser.

c. π-Brom-α-Isonitrocampher. *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. π-Brom-α-Nitrocampher mit 5 Thln. konc. HCl (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* 69, 318). — Krystallisirt, aus Wasser, in wasserhaltigen Blättchen, die bei 109—112° schmelzen. Der wasserfreie Bromnitrocampher krystallisirt, aus $CHCl_3$, in Nadeln oder orthorhomischen Tafeln, die bei 137—138° schmelzen. Viel löslicher in Wasser, als der isomere Bromnitrocampher. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Essigäther, unlöslich in Ligroïn. Für die Lösung von 1,796 g in 25 ccm $CHCl_3$ ist bei 18° $[\alpha]_D = 52,7°$. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht π-Bromcamphersäure. Liefert ein Acetylderivat. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Bromaminocampher. — Kräftige Säure. — $K.C_{10}H_{13}BrNO_3$. Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln, löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{12}H_{16}BrNO_4 = C_{10}H_{13}BrNO_3.C_2H_3O$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erwärmen von π-Brom-α-Isonitrocampher mit Acetylchlorid (LAPWORTH, KIPPING). — Längliche, sechsseitige Tafeln (aus Alkohol).

Dibromnitrocampher $C_{10}H_{13}Br_2NO_3 = C_{10}H_{13}Br_2(NO_2)O$. a. β-Derivat. *B.* Bei längerem Kochen von α-Dibromcampher mit rauchender Salpetersäure (KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 218; 4, 566). — Nadeln oder trimetrische Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Zinn und Eisessig zu Aminocampher reducirt.

b. $\alpha\pi$-Dibrom-α-Nitrocampher. *B.* Beim Kochen von 40 g $\alpha\pi$-Dibromcampher mit 300 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42), 90 ccm H_2O und etwas Essigsäure (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* 69, 308). Das Produkt wird auf Thon gestrichen und in Ligroïn gelöst. — Lange, flache Nadeln (aus kaltem Ligroïn). Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Ligroïn, äufserst leicht in Aceton, $CHCl_3$ und Benzol. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht π-Bromnitrocampher. Wird von Aluminiumamalgam kaum angegriffen.

Aminocampher $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{15}(NH_2)O$. a. β-Derivat. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von β-Nitrocampher in Kalilauge mit Natriumamalgam (R. SCHIFF, *B.* 13, 1404). Beim Behandeln von Dibromnitrocampher mit Zinn und Eisessig (KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 567). — Wachsartig. Riecht durchdringend. Siedet unzersetzt bei 246,4°. Reducirt FEHLING'sche Lösung, Silber- und Quecksilbersalze, ganz wie Hydroxylamin. Liefert, mit salpetriger Säure, Oxycampher. Zersetzt sich langsam unter Entbindung von NH_3. Beim Destilliren des salzsauren Salzes mit Wasser entstehen die Körper $C_{20}H_{31}NO_2$ und $C_{10}H_{15}N$. Starke Base. Bläut Lackmus. — $C_{10}H_{17}NO.HCl$. Nadeln. — $(C_{10}H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Derselbe (?) Aminocampher entsteht bei allmählichem Eintragen von 18 g Zinkstaub in ein Gemisch aus 9 g Isonitrosocampher, 50 ccm Eisessig und 100 ccm Wasser (CLAISEN, MANASSE, *A.* 274, 90). Man erwärmt schliefslich 1—2 Stunden lang, übersättigt die abgegossene Lösung mit Natron, schüttelt mit Aether aus und fällt aus der ätherischen Lösung, durch CO_2, das Carbonat (RUPE, *B.* 28, 777). — Paraffinartig. Siedep.: 243—245°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zieht CO_2 an. Beim Versetzen von salzsaurem Aminocampher mit $NaNO_2$ und einigen Tropfen verd. H_2SO_4 entsteht **Diazocampher** $C_{10}H_{14}N_2O$, der (aus Ligroïn) in grofsen, orangerothen Krystallen anschiefst bei 75° schmilzt (ANGELI, *G.* 23 [2] 351; 24 [2] 318). Diazocampher verbindet sich mit $KHSO_3$ zu dem Salze $C_{10}H_{15}N_2SO_4.K$ (siehe S. 496). Beim Erhitzen von Diazocampher entstehen: Camphenon und Azocamphanon $C_{20}H_{28}N_2O_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C:N.N:C\\CO \quad\quad CO\end{matrix}\right\rangle C_8H_{14}$ (?) [Schuppen (aus Benzol); schmilzt gegen 222°] (A., *G.* 24 [2] 47, 319). Das Azocamphanon zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in N_2H_4 und Campherchinon $C_{10}H_{14}O_2$. Das **Phenylhydrazid** $C_{20}H_{28}N_2(N_2H.C_6H_5)_2$ des Azocamphanons krystallisirt (aus Alkohol) in glän-

zenden, gelben Blättchen und schmilzt bei 216°. — $C_{10}H_{17}NO.HCl$. Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 223—225°, unter Bräunung. — $(C_{10}H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). — $C_{10}H_{17}NO.HNO_2$. Krystallinisch.

Verbindung $C_{10}H_{15}N_2SO_4.K + 2H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von 1 g Diazocampher mit 2,5 g einer 40procentigen Lösung von $KHSO_3$ auf 80° (RIMINI, *G.* 26 [2] 291). Man wäscht das Produkt mit Aether, löst es dann in Wasser und fällt durch Alkohol. — Schuppen, sehr leicht löslich in Wasser. Beim Aufkochen mit HCl entsteht Azocamphanon. Beim Erhitzen mit konc. HCl im Dampfstrome wird Campherchinon gebildet.

Formylaminocampher $C_{11}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{15}O.NH.CHO$. *B.* Beim Kochen von Aminocampher mit Ameisensäure (CLAISEN, MANASSE, *A.* 274, 93). — Schmelzp.: 76—77°.

Acetylaminocampher $C_{12}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{15}O.NH.C_2H_3O$. Blättchen. Schmelzp.: 108° (CL., M.).

Aminocampherharnstoff $C_{11}H_{18}N_2O_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ \dot{C}H.NH.CO.NH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Versetzen der filtrirten Lösung von 10 g Aminocamphercarbonat in 150 ccm HCl (von 2%) mit 10 Thln. KCNO (RUPE, *B.* 28, 778). Man lässt 1 Tag lang stehen. — Glänzende, lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol u. s. w. Mit $ZnCl_2$, Vitriolöl u. s. w. entsteht Campherimidazolon $C_{11}H_{17}N_2O$.

Campherimidazolon $C_{11}H_{16}N_2O = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C.NH\\ \ddot{C}.NH\end{matrix}\right\rangle CO$. *B.* Beim Erwärmen auf 100° einer kalt bereiteten Lösung von Aminocampherharnstoff in Vitriolöl (RUPE, *B.* 28, 878). Beim Erhitzen bis auf 170° eines innigen Gemenges von (1 Thl.) Aminocampherharnstoff mit 2—3 Thln. geschmolzenem $ZnCl_2$ (R.). — Nädelchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt oberhalb 320°. Unlöslich in Wasser.

Benzoylaminocampher $C_{17}H_{21}NO_2 = C_{10}H_{15}O.NH.C_7H_5O$. Schmelzp.: 140° (CL., M.).

b. o-Aminocampher. *B.* Entsteht in kleiner Menge bei 24stündigem Erhitzen auf 180° von 5 g o-Chlorcampher mit 20 g gesättigtem, wässrigem NH_3 (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 2, 715). — Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmilzt gegen 180°. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich mit HCl, wird aber von Acetylchlorid nicht angegriffen.

b. Isoaminocampher $\begin{matrix}(CH_3)_2.C & CH & -CH_2\\ | & \dot{C}H_2 & |\\ CH_3.CH.\dot{C}(NH_2).CO & & \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von *α*- oder *β*-Campholensäurenitril $C_9H_{15}.CN$ mit konc. H_2SO_4 oder HJ (TIEMANN, *B.* 28, 1082). Ist das Endprodukt der Einwirkung von konc. Mineralsäuren auf das Amid oder Nitril der *α*- oder *β*-Campholensäure (TIEMANN, *B.* 28, 2168). — Widerlich riechendes Oel, das, bei Luftabschluss, wie auch im Kältegemisch, krystallinisch erstarrt und bei 39° schmilzt. Siedep.: 254—256°; 152° bei 65 mm. Inaktiv. Geht, durch Erwärmen mit HCl, wie auch beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Wasser, in das isomere *β*-Campholensäureamid über. Beim Stehen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes entsteht das Anhydrid $C_{10}H_{16}O_2$ der Säure $C_{10}H_{18}O_3$.

***π*-Bromaminocampher** $C_{10}H_{16}BrNO = NH_2.C_{10}H_{14}BrO$. a. *α*-Derivat. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von *π*-Brom-*α*-Nitrocampher in verd. Natronlauge mit Natriumamalgam (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* 69, 316). — Große, durchsichtige, monokline Tafeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 159°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und Benzol. — $C_{10}H_{16}BrNO.HCl$. Glänzende Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 220°. — Das Platindoppelsalz schmilzt bei 220°, unter Zersetzung. — Das Oxalat schmilzt bei 200—201°; das Acetylderivat bei 167—168°.

b. *π*-Brom-*α*-Isoaminocampher. *B.* Beim Behandeln von *π*-Brom-*α*-Isonitrocampher mit Zinkstaub und Essigsäure (L., K., *Soc.* 69, 321). — $C_{10}H_{16}BrNO.HCl$. Lange Nadeln. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 238—239°, unter Zersetzung. — Das Platindoppelsalz schmilzt bei 220—230°, unter Zersetzung.

Camphimid $C_{10}H_{15}N$. *D.* Man destillirt salzsauren *β*-Aminocampher mit Wasser, solange noch gelbe Nadeln von Dicamphorilimid übergehen. Aus dem Rückstand scheidet Kalilauge Camphimid ab (R. SCHIFF, *B.* 13, 1406). — Fest. Riecht coniinartig; giebt mit HNO_2 Diazocampher. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Diazocampher $C_{10}H_{14}N_2O$. *B.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Camphimid mit KNO_2 bei 0° (R. SCHIFF, *B.* 14, 1375). — Große, gelbe Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 73—74°. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Aminocampher reducirt. Zerfällt beim Erhitzen in Stickstoff und Dehydrocampher.

Dehydrocampher $C_{10}H_{14}O$. *B.* Beim Erhitzen von Diazocampher auf 140° (R. SCHIFF, *B.* 14, 1376). $C_{10}H_{14}N_2O = C_{10}H_{14}O + N_2$. — Krystallinisch. Schmelzp.: 160°. Riecht

wie Campher. Mit Wasserdämphen flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. PCl_5 wirkt in der Wärme ein, ohne HCl zu entwickeln.

Dicamphorilimid $C_{20}H_{31}NO_2$. *D.* Siehe Camphimid (SCHIFF). — Gelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Säuren.

Cyancampher $C_{10}H_{15}(CN)O$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Cyangas in frisch bereiteten Natriumcampher (mit Campher, Toluol und Natrium), wie bei Jodcampher (HALLER, *Dissertation*, Nancy 1879). Die Toluolschicht wird abgehoben, mit Wasser gewaschen und dann wiederholt mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Man neutralisirt die alkalische Lösung mit HCl und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus Aether um. Beim Erwärmen von Oxymethylencampher mit Natronlauge und $NH_3O.HCl$ (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* 281, 351). Man destillirt, im Dampfstrome, den Cyancampher ab. ab. — Grofse, zugespitzte, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 127—128°. Verflüchtigt sich theilweise schon bei 100°. Siedet, unter Zersetzung, bei 250°. Molek.-Verbrennungswärme = 1496,3 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 20, 12). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +44°41'$. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und in Natronlauge. Im trocknem Zustande beständig; die alkoholische Lösung zersetzt sich bei mehrtägigem Stehen. Natrium greift eine Lösung von Cyancampher in Benzol nicht an. Eine eisessigsaure Lösung wird durch Zn oder Sn nicht verändert. Brom erzeugt Bromcyancampher. Lässt sich der Natronlösung durch Aether entziehen. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in NH_3 und Oxycamphocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$. Wird von Oxydationsmitteln in HCN und Camphersäure übergeführt (H., *J.*, 1881, 327). Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 100°, in Campher, NH_4Cl und CO_2. Beim Kochen mit Alkohol entstehen HCN und Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Cyancampher entsteht Camphocarbonsäureester. Verbindet sich, in Gegenwart von etwas Natrium, direkt mit (1 Mol.) Alkoholen (oder Phenolen) zu Estern der Cyancampholsäure. $C_{10}H_{15}(CN)O + C_6H_5.OH = CN.CH_2.C_8H_{14}.CO_2.C_6H_5$. — $Na.C_{11}H_{14}NO$. Feine Nadeln, erhalten durch Auflösen von Cyancampher in warmer, koncentrirter Natronlauge (HALLER, *J.* 1886, 541). — $K.C_{11}H_{14}NO$. Blättchen. Giebt an Wasser alles Kali ab (H.).

Methylderivat $C_{12}H_{19}NO_2 = CN.CH_2.C_8H_{14}.CO_2.CH_3$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 4,5 g Cyancampher mit 20 ccm Holzgeist und 0,1 g Natrium auf 100° (HALLER, *B.* 22 [2] 576). — Schmelzp.: 76—77°.

Aethylderivat $C_{13}H_{21}NO_2$. Prismen. Schmelzp.: 57—58° (HALLER). $[\alpha]_D = 57,7°$. Beim Behandeln mit HCl oder Kalilauge entsteht Oxycamphocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$.

Propylderivat $C_{14}H_{23}NO_2$. Flüssig (HALLER).

Bromcyancampher $C_{10}H_{14}Br(CN)O$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Cyancampher in CS_2 mit (1 Mol.) Brom (HALLER, *Dissertation*, Nancy 1879). Man erwärmt das Gemisch, verdunstet dann den Schwefelkohlenstoff und löst den zerriebenen Rückstand in Alkohol, unter Zusatz von Sodalösung. Man fällt die Lösung mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Prismen. Schmelzp.: 75°. Unlöslich in Wasser; in Alkohol, Aether und CS_2 leichter löslich als Cyancampher. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge.

Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$. a. β-Oxycampher. *B.* Entsteht, neben viel Camphersäure, beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Lösung von β-Aminocampher (R. SCHIFF, *B.* 13, 1404). — Krystalle. Schmelzp.: 154—155°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

b. Aus Camphen $(C_{10}H_{16})_x$. *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Oxydation von Camphen (aus Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ dargestellt) mit Chromsäuregemisch (KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 358). — Nadeln. Schmelzp.: 59—61°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol; löslich in kochendem Barytwasser.

c. Campherol s. Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$ Bd. I, S. 866.

d. Oxyisocampher aus Borneol. *B.* Das Acetat entsteht beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Borneolacetat in 4 Thln. Eisessig mit einer Lösung von (4 Mol.) CrO_3 in (4 Thln.) Eisessig (SCHRÖTTER, *M.* 2, 226). Das Acetat wird mit Kalilauge verseift. — Gelbliche, krystallinische Masse. Riecht vanilleähnlich. Schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, bei 248—249°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Wird von Salpetersäure zu Camphonsäure $C_{10}H_{14}O_4$ oxydirt. Liefert mit PCl_5 ein dickflüssiges Chlorid $C_{10}H_{14}Cl_2$.

Acetat $C_{12}H_{18}O_3 = C_{10}H_{15}O.C_2H_3O_2$. Prismatische Krystalle (aus Aether). Schmelzpunkt: 69°; Siedep.: 273,5° (kor.) (SCHRÖTTER). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Thiocampher $C_{10}H_{16}S$ (?). *B* Beim Erhitzen von Campher mit alkoholischem Schwefelammonium auf 130° (SCHLEBUSCH, *B.* 3, 593). — Dem Salmiak ähnliche Krystalle (aus Alkohol). Destillirt, zum Theil unzersetzt, gegen 220°.

Sulfonsäuren des Camphers. **Camphersulfonsäure** $C_{10}H_{16}SO_4 = C_{10}H_{15}O.SO_3H$. *B.* Man mischt je 50 g Campher mit 100 g rauch. Schwefelsäure (mit 15 % SO_3) und giefst nach 20 Sek. auf Eis (KIPPING, POPE, *Soc.* 63, 573). Man neutralisirt mit Kalk, zerlegt das Kalksalz durch Soda und dampft ein. Je 100 g des bei 120° getrockneten Natriumsalzes werden mit 100 g PCl_5 versetzt und nach $^1/_2$ Stunde in Eiswasser gegossen. Man nimmt das gefällte Chlorid in Aether auf, entwässert die (mit Wasser gewaschene) Aetherlösung durch $CaCl_2$ und verdunstet sie dann. Den Rückstand lässt man, im Exsiccator, über KHO und Vitriolöl stehen, streicht die sich ausscheidende Krystallmasse auf Thon und kocht sie wiederholt mit kleinen Mengen Ligroïn aus. Die mittleren Auszüge liefern, beim Erkalten, Krystalle des Chlorids, die man, fraktionnirt, aus Essigäther umkrystallisirt. Man kocht 1 Thl. des Chlorids mit 2 Thln. Wasser und verdunstet die Lösung, mehrere Male, nach vorherigem Zusatz von Alkohol. — Zerfliefsliche Blättchen. Schmelzp.: 56—58°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Natriumsalz entstehen das entsprechende Säurechlorid und zwei isomere Chlorcamphensulfonsäurechloride. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$.

Chlorid $C_{10}H_{15}SO_3.Cl$. *D.* Man trägt allmählich 36 g PCl_5 in 50 g des Ammoniaksalzes ein (K., P., *Soc.* 67, 357). Durch fraktionirtes Krystallisiren aus Essigäther lässt sich das rohe Chlorid in ein inaktives, ein rechts- und ein linksdrehendes Chlorid zerlegen (K., P., *Soc.* 63, 564). Leichter erhält man das d-Chlorid durch Behandeln von bromcamphersulfonsaurem Ammoniak mit Zinkstaub und verd. NH_3 und Zerlegen des erhaltenen (rohen) Salzes mit PCl_5 (K., P., *Soc.* 67, 358). — Das d-Chlorid bildet orthorhombische (*Soc.* 63, 566), tetraëderartige Krystalle. Schmelzp.: 137,5°. Für die Lösung von 1,337 g in 25 ccm $CHCl_3$ ist bei 14° $[\alpha]_D = 128,7°$. Fast unlöslich in kaltem Ligroïn, sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

Bromid $C_{10}H_{15}SO_3.Br$. Durch Behandeln des Ammoniaksalzes mit PBr_5 entsteht inaktives Bromid (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 359). Dasselbe zerfällt bei 145° in SO_2 und Bromcampher. Es löst sich schwer in kochendem Ligroïn.

Das d-Bromid erhält man durch Behandeln des Ammoniaksalzes (dargestellt aus bromcamphersulfonsaurem Ammoniak mit Zinkstaub und NH_3) mit PBr_5 (K., P.). Orthorhombische (*Soc.* 67, 366) Tetraëder und Oktaëder (aus Essigäther). Schmilzt bei 144 bis 145°, dabei in SO_2 und Bromcampher zerfallend. Schwer löslich in kochendem Ligroïn. Für die Lösung von 1,882 g zu 25 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = 145°$ bei 12°.

Amid $C_{10}H_{17}NSO_3 = C_{10}H_{15}O.SO_2.NH_2$. a. Aktives. *B.* Aus dem +Chlorid und NH_3 (KIPPING, POPE, *Soc.* 63, 567). Entsteht auch aus bromcamphersulfonsaurem Ammoniak mit Zinkstaub und NH_3 (K., P., *Proc. chem. soc.* Nr. 141, 165). — Tetragonale (*Soc.* 63, 569) Tafeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 135—137,5°. Für die Lösung von 0,563 g in 25 ccm Alkohol ist bei 13° $[\alpha]_D = 93,6°$.

b. Inaktives. Monokline (*Soc.* 63, 572) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133,5 bis 136,5° (K., P.). Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

β-Chlorcamphersulfonsäure $C_{10}H_{15}ClSO_4$. *B.* Aus 1 Thl. β-Chlorcampher und 5 Thln. rauch. Schwefelsäure (mit 10 % SO_3) (KIPPING, POPE, *Soc.* 63, 593). Man bereitet zunächst das Chlorid dieser Säure. — Tafeln. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $NH_4.\bar{A}$. Monokline (*Soc.* 63, 602) Prismen oder Nadeln. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Nadeln. — $K.\bar{A} + 4H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$.

Chlorid $C_{10}H_{14}Cl_2SO_3 = C_{10}H_{14}ClO.SO_2Cl$. Orthorhombische (*Soc.* 63, 596) Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 123—124° (K., P.). Schwer löslich in kochendem Ligroïn.

Bromid $C_{10}H_{14}ClO.SO_2.Br$. *B.* Aus dem Ammoniaksalz und PBr_5 (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 369). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmilzt gegen 145°. Für die Lösung von 2,102 g zu 25 ccm $CHCl_3$ und t = 12° ist $[\alpha]_D = 129,8°$.

Amid $C_{10}H_{16}ClNSO_3 = C_{10}H_{14}ClO.SO_2.NH_2$. Hexagonale (*Soc.* 63, 599) Krystalle (aus kaltem Alkohol). Schmelzp.: 149,5—150,5° (K., P.). Unlöslich in Ligroïn.

o-Bromcamphersulfonsäure $C_{10}H_{15}BrSO_4$. *B.* Aus o-Bromcampher- und rauch. Schwefelsäure (KIPPING, POPE, *Soc.* 63, 577; vgl. MARSH, COUSINS, *Soc.* 59, 770). — *D.* Man erhitzt 12 Stunden lang, auf dem Wasserbade, 100 g Bromcampher mit 200 g $CHCl_3$ und 175 g SO_3HCl, giefst dann in Wasser und sättigt die wässrige Schicht mit $CaCO_3$ (K., P., *Soc.* 67, 356). — Tetragonale (*Soc.* 63, 585) Pyramiden. Die entwässerte Säure schmilzt bei 195—196°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Opt.-Drehungs-

vermögen und elektrische Leitfähigkeit der Säure und Salze: WALDEN, *Ph. Ch.* 15, 199. Bei mehrstündigem Kochen des Ammoniaksalzes mit mäfsig konc. HNO_3 entstehen: 1) eine kleine Menge eines **Anhydrides** $C_{10}H_{12}Br_2SO_4$ (feine Prismen [aus Essigsäure], Schmelzp.: 188—189°; unlöslich in Wasser und kalter Sodalösung); — 2) eine **Säure** $C_{10}H_{14}Br_2SO_4 + xH_2O$ (schmilzt bei 128—133° und, wasserfrei, bei 156—158°, unter Gasentwickelung, leicht löslich in Wasser); — 3) **Sulfocamphersäure** (LAPWORTH, KIPPING, *Proceed. chem. soc.* Nr. 163, S. 77). — $NH_4.\bar{A}$. Monokline (*Soc.* 63, 589) Prismen. — $Li.\bar{A} + 2H_2O$. Nädelchen. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Grofse Tafeln. — $K.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5^1/_2 H_2O$.

Chlorid $C_{10}H_{14}BrO.SO_2Cl$. Orthorhombische (*Soc.* 63, 579) Oktaëder (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 136—137° (K., P.). Sehr schwer löslich in Ligroïn. $[\alpha]_D = 131°$.

Bromid $C_{10}H_{14}BrO.SO_2Br$. *D.* Aus dem Ammoniaksalz und PBr_5 (KIPPING, POPE, *Soc.* 67, 367). — Pyramiden (aus Essigäther). Schmilzt gegen 145°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und Essigäther, schwer in Ligroïn. Für die Lösung von 2,922 g zu 25 ccm $CHCl_3$ und t = 12° ist $[\alpha]_D = 143°$.

Amid $C_{10}H_{16}BrNSO_3 = C_{10}H_{14}BrO.SO_2.NH_2$. Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 145° (KIPPING, POPE). $[\alpha]_D = 112,4°$. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Spaltungsprodukte des Chlorcamphers durch Schwefelsäure. **Amethylcamphophenolsulfon** $C_9H_{14}SO_5 = C_3H_7.CH\langle\begin{matrix}CH_2.C(OH)—SO_2\\ \quad\quad\quad \vee \\ CH_2.CO \;\text{—}\; C.OH\end{matrix}$ (?). *B.* Man erwärmt 1 Thl. β-Chlorcampher mit 6 Thln. Vitriolöl 30 Stunden lang auf 55°, entfernt dann durch einen Luftstrom die absorbirte SO_2 und HCl und giefst die Lösung allmählich in die vierfache Menge Wasser. Die abfiltrirte saure Flüssigkeit wird, in der Wärme, mit $BaCO_3$ neutralisirt und eingeengt. Die ausgeschiedenen Krystalle krystallisirt man aus Alkohol (von 60°) um, wobei das Salz der Amethylcamphophenolsulfonsäure gelöst bleibt (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 4, 715). — Schuppen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. Unschmelzbar. $FeCl_3$ bewirkt eine blaue Färbung. Liefert mit Barytwasser einen Niederschlag $Ba.C_{12}H_9SO_5$. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, ein **Monoacetylderivat** $C_{11}H_{16}SO_6 + 2H_2O$, das (aus Alkohol) in Tafeln krystallisirt, nicht unzersetzt schmilzt und sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht ein **Diacetylderivat** $C_9H_{12}SO_5(C_2H_3O)_2$. Verd. HNO_3 erzeugt H_2SO_4 und 4-Nitro-Isopropylphenol(3).

Amethylcamphophenolsulfonsäure $C_9H_{14}SO_6 = C_3H_7.CH\langle\begin{matrix}CH_2.CO\\ CH_2.C(OH)\end{matrix}\rangle C.SO_3H$. *B.* Siehe Amethylcamphophenolsulfon (CAZENEUVE). Entsteht besonders bei 30stündigem Erhitzen auf 65° von 1 Thl. β-Chlorcampher mit 5 Thln. Vitriolöl (C.). Man zerlegt das gebildete Baryumsalz durch H_2SO_4. — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. Salpetersäure erzeugt 4,3-Nitroisopropylphenol und H_2SO_4. — $Ba(C_9H_{13}SO_5)_2$. Tafeln, erhalten durch Neutralisiren der Säure mit $BaCO_3$. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, ein Salz $Ba(C_9H_{12}SO_5.C_2H_3O)_2$, das, aus Alkohol, sich krystallisirt ausscheidet. — $Ba.C_9H_{12}SO_5$. Niederschlag, erhalten aus der Säure mit Barytwasser. Bei der trocknen Destillation des (rohen) Salzes entstehen o- und m-Kresol, Phenole $C_9H_{12}O$ und $C_{10}H_{14}O$ (C., *Bl.* [3] 5, 651).

Camphophenoltrisulfonsäure $C_{10}H_{20}S_3O_{15}$. *B.* Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Vitriolöl auf β-Chlorcampher (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 4, 721). — *D.* Siehe Amethylcamphophenolsulfon. Beim Umkrystallisiren dieses Körpers aus Alkohol bleibt das Baryumsalz der Trisulfonsäure ungelöst. — Die freie Säure ist ein Syrup, der durch $FeCl_3$ violett gefärbt wird. — $Ba_2.C_{10}H_{16}S_3O_{15}$.

Säure $C_{36}H_{68}S_5O_{42}$ (?). *B.* Bei der Einwirkung von Vitriolöl auf β-Chlorcampher (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 4, 722). — Das Baryumsalz $Ba_2.C_{36}H_{64}S_5O_{42}$ findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Amethylcamphenolsulfons. Das Salz ist amorph und wird, aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol gefällt. Es wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt.

Campheroxim $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}N.OH$. *B.* Aus Campher und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 497). — *D.* Eine Lösung von 10 Thln. Campher in 150—200 Thln. Alkohol wird mit der konc. wässrigen Lösung von 7—10 Thln. $NH_3O.HCl$ und 12—17 Thln. NaOH 1 Stunde lang digerirt, dann mit Wasser verdünnt und die filtrirte Lösung mit HCl neutralisirt (AUWERS, *B.* 22, 605). Man erhitzt gelinde ein Gemisch aus 175—200 g Campher, 600 ccm Weingeist, 100 g $NH_3O.HCl$, 140 g NaOH (in Stangen), kocht noch 4 Stunden lang auf dem Wasserbade, verjagt dann den Alkohol und fällt den Rückstand durch einige Liter Wasser. Das gefällte Oxim krystallisirt man aus Ligroïn um. Das wässerige Filtrat wird genau mit HCl neutralisirt und eingeengt (ANGELI, RIMINI, *G.* 26

[2] 35). Man kocht 6 Stunden lang 1150 g Campher mit 2000 g Alkohol (von 95°), 500 g $NH_3O.HCl$ und 500 g ZnO und filtrirt kochend heifs ((Béhal, *Bl.* [3] 13, 835). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Glänzende, hemimorphe, monokline (Muthmann, *A.* 250, 357) Prismen (aus Ligroïn + Aether). Enantiomorph dem Links-Campheroxim. Schmelzp.: 120°. Destillirt, unter ganz geringer Zersetzung (Abspaltung von Wasser), bei 249—250°. Für die Lösung in absol. Alkohol (1 Thl. in 12 Thln. Lösung) bei 20° ist $[\alpha]_D = -41{,}38°$ (Beckmann, *A.* 250, 354). Riecht intensiv nach Campher. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren. Acetylchlorid erzeugt Campholensäurenitril. Je niedriger hierbei die Temperatur ist, um so mehr bildet sich Nitril von der aktiven Säure. Wird durch Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 100—120° nicht zersetzt. Wird von Natriumamalgam oder Zinkstaub und Kalilauge nicht verändert. Mit Alkohol und Natrium entsteht Bornylamin $C_{10}H_{19}N$. Beim Behandeln mit Sn + HCl, Zink und Essigsäure entsteht Campheroximanhydrid (Bd. I, S. 1469) (Leuckart, Bach, *B.* 20, 110). Liefert, mit HNO_2, Camphenylnitramin $C_{10}H_{16}N_2O_2$ und salpetersaures Campherimin $C_{10}H_{17}N.HNO_3$. Liefert, bei der Oxydation mit verd. HNO_3, Isocamphoronsäure und etwas Camphersäure. Bei kurzem Erhitzen mit H_2SO_4 (von 20%) entsteht α-Campholensäurenitril, aber mit verd. HJ: β-Campholensäurenitril. Beim Erhitzen mit CH_3J auf 170° entstehen Campholensäurenitril und das Salz $C_{12}H_{19}N.HJ$.

Aus der Gefrierpunktserniedrigung einer Benzollösung des Campheroxims ergiebt sich die Molekularformel $(C_{10}H_{17}NO)_2$ (Beckmann, *B.* 21, 767).

Salze: Nägeli, *B.* 16, 2981. — $Na.C_{10}H_{16}NO$. *D.* Man vermischt Natriumäthylat mit (2 Mol.) Campheroxim, gelöst in Aether. — Pulver. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem. — $C_{10}H_{17}NO.HCl$. *D.* Man leitet trockenes Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Campheroxim. — Pulver. Für die Lösung in absol. Alkohol (1 Thl. in 12 Thln. Lösung) und bei 20° ist $[\alpha]_D = -43{,}98°$. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 162° (Beckmann, *A.* 250, 355). Wenig löslich in Wasser, leicht in Weingeist und Säuren.

Methyläther $C_{11}H_{19}NO = C_{10}H_{16}NO.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 97,5—98° bei 16 mm; spec. Gew. = 0,9603 bei 20°/4°; Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* 16, 218.

Aethyläther $C_{12}H_{21}NO = C_{10}H_{16}NO.C_2H_5$. *D.* Aus Campheroxim, Natriumäthylat und Aethyljodid (N.). — Flüssig. Siedep.: 208—210°. Siedep.: 103—103,5° bei 15 mm; Brechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* 16, 218.

Carbanilidocampheroxim $C_{17}H_{22}N_2O_2 = C_{10}H_{16}NO.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Campheroxim und Phenylcarbonimid (Goldschmidt, *B.* 22, 3104). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 94°. Zerfällt, bei 120—130°, in CO_2, Carbanilid und Campholensäurenitril.

Base $C_{12}H_{19}N$. *B.* Entsteht, neben Campholensäurenitril, beim Erhitzen von 1 Thl. Campheroxim mit 2 Thln. CH_3J auf 175° (Forster, *Proceed. chem. soc.* Nr. 168, S. 146). — Flüssig. Siedep.: 206—207°. Riecht nach Piperidin. Tertiäre Base. — $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 214,5°. — $C_{12}H_{19}N.HJ$. Glänzende, strohgelbe Nadeln. — Das Pikrat schmilzt bei 190°.

Campherdioxim $C_{10}H_{16}N_2O_2 = C_8H_{14}\langle{C:N.OH \atop \dot{C}:N.OH}$. a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, bei 5stündigem Kochen einer Lösung von 18 g Nitrosocampher in 30 ccm Alkohol mit einer wässrigen Lösung von 14 g $NH_3O.HCl$ und 28 g krystallisirtem Natriumacetat (Manasse, *B.* 26, 243). Beim Schütteln der ausgeschiedenen Krystallmasse mit kaltem Alkohol geht nur das α-Dioxim in Lösung. Entsteht aus dem γ-Dioxim, beim Erhitzen, für sich, über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 65° (M.). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 181—182°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und kochender Sodalösung.

b. β-Dioxim. *B.* Siehe das α-Dioxim (Manasse). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220—221°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und in siedender Sodalösung.

c. γ-Dioxim. *B.* Man erwärmt die Lösung von (1 Mol.) Isonitrosocampher in verd. Natronlauge mit (2—3 Mol.) $NH_3O.HCl$ einige Stunden lang auf 60°, lässt dann einige Tage stehen und fällt durch verd. H_2SO_4 (Manasse). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzpunkt: 131—132°. Geht, bei weiterem Erhitzen, in das α-Dioxim über. Dieselbe Umwandlung erfolgt beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 65°. Leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol und kalter Soda.

$$\begin{array}{l} CH_2.C\!=\!\!=\!\!=CH \\ \quad\ \dot{C}(CH_3)_2 \\ CH_2.\dot{C}(CH_3).CO \end{array}$$

Verbindungen $C_{10}H_{14}O$. a. Camphenon (?). *B.* Entsteht, neben Azocamphanon, beim Erhitzen von Diazocampher (Angeli, *G.* 23 [2] 351; 24 [2] 318). —

Krystalle. Schmelzp.: 168—170°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von Natrium + Alkohol zu Campher reducirt. Nimmt direkt 2 At. Brom auf. Verbindet sich mit HBr zu Bromcampher.

Oxim $C_{10}H_{15}NO = C_{10}H_{14}:N.OH$. Schmelzp.: 132°. Liefert mit HNO_2 Pernitrosocamphenon $C_{10}H_{14}N_2O_2$ (ANGELI, RIMINI, *B.* 28, 1078).

Bromcamphenon $C_{10}H_{13}BrO = C_7H_{13}\left\langle{C \atop CO}\right\rangle CBr$. *B.* Beim Behandeln von Dibromcampher (Camphenondibromid) mit alkoholischem Kali (ANGELI, RIMINI, *G.* 26 [2] 51). — Grofse, glänzende Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70°.

b. Isocamphenon. *B.* Beim Eintragen von β-Brompernitrosocampher in kaltes Vitriolöl (ANGELI, RIMINI, *G.* 26 [2] 47). $C_{10}H_{15}BrN_2O_2 = C_{10}H_{14}O + N_2O + HBr$. Man giefst auf Eis. — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92°. — Das **Oxim** schmilzt gegen 170°.

Isomere ***Verbindungen*** $C_{10}H_{14}O$ s. S. 112.

Dicamphochinon $(C_{10}H_{14}O)_2 = C_8H_{14}\left\langle{C \text{---} C \atop \ddot{C}.O.O.\ddot{C}}\right\rangle C_8H_{14} = C_8H_{14}\left\langle{C{=}{=}C \atop \dot{C}O\ \dot{C}O}\right\rangle C_8H_{14}$. *B.* In ein, am Kühler erhitztes, Gemisch aus 700 g Toluol und 10 g Natrium trägt man allmählich 90 g trocknen Bromcampher ein, kocht schliefslich 15 Stunden lang und leitet dann, bei 90°, 3 Stunden trocknes Kohlensäuregas ein (ODDO, *G.* 23 [2] 316). Man fügt dann das doppelte Vol. Wasser hinzu, schüttelt die abgehobene Toluolschicht noch dreimal mit Wasser und destillirt sie dann im Dampfstrome. Der nicht flüchtige Rückstand wird aus verd. Alkohol (2 Thle. Alkohol, 1 Thl. Wasser) umkrystallisirt. — Gelbe, glänzende Schuppen (aus verd. Alkohol), die bei 128—130° schmelzen. Siedep.: 320—325°. Die destillirte oder mit Essigsäureanhydrid auf 230° erhitzte Substanz schmilzt bei 148 bis 150°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, weniger in Ligroïn. Liefert mit Phenylhydrazin bei 210° die Verbindung $C_{32}H_{40}N_4$, verbindet sich aber nicht mit NH_3O. Nimmt direkt 4 At. Brom auf. Nascirender Wasserstoff erzeugt Dicamphoryl $C_{20}H_{30}O_2$ und Dibornyl $C_{20}H_{34}O_2$.

Phenylhydrazon $C_{32}H_{40}N_4$. *B.* Bei ½stündigem Erhitzen auf 210° von 1,5 g Dicamphochinon mit 1 g Phenylhydrazin (ODDO, *G.* 23 [2] 321). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmilzt bei 190—191° unter Bräunung.

Dicamphoryl $C_{20}H_{30}O_2$. *B.* Man tröpfelt 1,26 g Essigsäure (von 96%), gelöst in 10 ccm absol. Alkohol, in ein kochendes Gemisch aus 3 g Dicamphochinon, 20 g absol. Alkohol und 6 g Zinkstaub (ODDO, *G.* 23 [2] 327). Die filtrirte Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und aus verd. Alkohol fraktionnirt krystallisirt. — Schuppen oder Nadeln. Schmelzp.: 160—162°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, weniger in Ligroïn.

Dibornyl $C_{20}H_{34}O_2 = C_8H_{14}\left\langle{CH_2\text{---}CH_2 \atop C(OH):C(OH)}\right\rangle C_8H_{14}$. *B.* Man trägt Natrium ein in ein kochendes Gemisch aus 1,5 g Dicamphochinon und 150 g absol. Alkohol (ODDO, *G.* 23 [2] 329). Man verjagt den Alkohol, destillirt den Rückstand im Dampfstrom und schüttelt den Retortenrückstand mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand fraktionnirt aus verd. Alkohol krystallisirt. — Permutterglänzende Schuppen. Schmelzp.: 164—166°.

Campher-o-Chinon, Camphadion $C_{10}H_{14}O_2 = C_8H_{14}\left\langle{CO \atop \dot{C}O}\right.$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (9 g) Isonitrosocampher in 15 ccm Eisessig mit der Lösung von 4 g $NaNO_2$ in 8 g H_2O oder beim Kochen einer Lösung von Isonitrosocampher in Natriumdisulfitlösung mit verd. Schwefelsäure (CLAISEN, MANASSE, *A.* 274, 84). Entsteht, neben viel Camphersäure, beim Stehen von Camphocarbonsäure mit Chamäleonlösung (ASCHAN, *B.* 27, 1447). Aus Oxymethylencampher mit CrO_3 (+ Essigsäure) (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* 281, 346). Entsteht, in kleiner Menge beim Erhitzen von α-Chlornitrocampher auf 200° (LAPWORTH, *Soc.* 69, 323). Beim Kochen von Azocamphanon (s. S. 495) mit verd. H_2SO_4 (ANGELI, *G.* 24 [2] 321. $C_{20}H_{28}N_2O_2 + 2H_2O = 2C_{10}H_{14}O_2 + N_2H_4$. — Sublimirt, schon unter 100°, in goldgelben, glänzenden Nadeln. Schmelzp.: 198°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Benzol. Phenylhydrazin erzeugt das Hydrazon $C_{16}H_{20}N_2O$. Bei eintägigem Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Camphersäure.

3. ***Linkscampher.*** *V.* Neben einem Terpen $C_{10}H_{16}$, im ätherischen Oele der Matricaria Parthenium *L.*, dargestellt durch Destillation der kurz vor der Blüthezeit gesammelten Blätter mit Wasser (CHAUTARD, *J.* 1863, 555). Im Rainfarnöle (aus Tanacetum

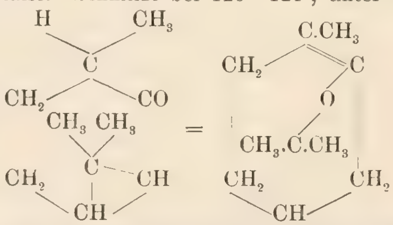
vulgare). — *B.* Bei der Oxydation von Camphen (aus linksdrehendem Terpentinöl bereitet) mit Chromsäuregemisch (RIBAN, *Bl.* 24, 19). Linksborneol giebt bei der Oxydation nur gewöhnlichen, rechtsdrehenden Campher (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 29). — Gleicht ganz dem gewöhnlichen Campher, schmilzt wie dieser bei 172° (kor.) (RIBAN), bei 175° (CHAUTARD); Siedep.: 204°; spec. Gew. = 0,9853 bei 18° (CH.). Molek. Verbrennungswärme = 1414,0 Cal. (LUGININ, *Ph. Ch.* 3, 237). Dreht ebensoviel nach links wie der gewöhnliche Campher nach rechts. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, linksdrehende Camphersäure.

Campheroxim $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}N.OH$. Glänzende, hemimorphe, monokline (MUTHMANN, *A.* 250, 357) Prismen (aus Ligroïn + Aether) (BECKMANN, *A.* 250, 355). Enantiomorph dem Rechtscampheroxim. Schmelzp.: 115°. Für die Lösung in absol. Alkohol (1 Thl. in 12 Thln. Lösung) und bei 20° ist $[\alpha]_D = +41,38°$. — $C_{10}H_{17}NO.HCl$. Schmilzt unter Zersetzung bei 162° (B.). Für die Lösung in absol. Alkohol (1 Thl. in 12 Thln. Lösung) und bei 20° ist $[\alpha]_D = +42,52°$.

4. ***Inaktiver Campher.*** *B.* Bei der Oxydation von inaktivem Camphen $C_{10}H_{16}$ mit CrO_3 (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1756). — Gleicht ganz dem gewöhnlichen Campher, giebt aber bei der Oxydation eine Camphersäure, die bei 292° schmilzt. Molek. Verbrennungswärme = 1413,4 Cal. (LUGININ, *Ph. Ch.* 3, 237).

5. ***Isocampher*** $C_3H_7.CH\left\langle\begin{matrix}CO.C(CH_3)\\CH_2\ .\ CH_2\end{matrix}\right\rangle CH$ (?). *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g Camphenylnitramin in 120 g Vitriolöl (bei 0°) (ANGELI, RIMINI, *G.* 26 [2] 36). $C_{10}H_{16}N_2O_2 = C_{10}H_{16}O + N_2O$. Man gießt auf Eis und schüttelt mit Aether aus; verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand im Dampfstrome. — Flüssig. Siedep.: 216°; 95—105° bei 20—30 mm. Wird von Alkalien leicht verharzt. Verbindet sich mit NOCl. Mit Natrium + Alkohol entsteht Tetrahydroisocampher. Entfärbt sofort $KMnO_4$. Verbindet sich **nicht** mit $NaHSO_3$. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ (CrO_3 oder HNO_3) entsteht eine Säure $C_8H_{14}O_4$. Das **Oxim** schmilzt gegen 106°. — Das **Semicarbazon** des Isocamphers schmilzt gegen 215°.

Chlornitrosylderivat $C_{10}H_{16}O.NOCl$. *B.* Beim Eintröpfeln von Acetylchlorid in ein eiskaltes Gemisch aus 4 g Isocampher und 3 g Isoamylnitrit (ANGELI, RIMINI, *G.* 26 [2] 38). — Krystalle. Schmilzt bei 120—121°, unter Gasentwickelung.

6. ***d-Caron***  . *B.* Beim Eintragen einer ätherischen Lösung von Dihydrocarvonhydrobromid in abgekühltes alkoholisches Kali (BAEYER, *B.* 27, 1919). Man gießt auf ein Gemisch aus Eis und Vitriolöl. — Oel. Siedet gegen 210°, unter Zersetzung. Spec. Gew. = 0,9567. $[\alpha]_D = +173,8°$ (BAEYER, BRÜHL, *B.* 28, 639). Beständig gegen Chamäleonlösung. Bei 4stündigem Kochen entsteht Carveol. Mit HBr entsteht Dihydrocarvonhydrobromid. Bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylformiat (+ Aether) entsteht aktives Tetrahydrocarvon. Liefert, beim Stehen mit verd. H_2SO_4 (und Alkohol), 8-Oxytetrahydrocarvon.

Oxim $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}:N.OH$. Oel (BAEYER, *B.* 27, 3485). Mit Natrium (+ Alkohol) entsteht Carylamin $C_{10}H_{19}N$.

Semicarbazidderivat $C_{11}H_{19}N_3O = C_{10}H_{16}:N_2H.CO.NH_2$. Nadeln und Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 169° (BAEYER). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

d-Bisnitrosocaron $[C_{10}H_{15}(NO)O]_2$ (BAEYER, *B.* 28, 652). *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, innerhalb 1 Stunde, von 40 Tropfen Acetylchlorid in ein Gemisch aus 20 g d-Caron und 15 g Isoamylnitrat (BAEYER, *B.* 28, 641). Man lässt 12 Stunden stehen. — Tafeln. Zersetzt sich bei 112—118°, unter Grünfärbung und Gasentwickelung. Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr schwer in Alkohol und Aether. Sehr beständig gegen Alkalien. Zerfällt, mit alkoholischer HCl bei 0°, in Caronbisnitrosylsäure $C_{10}H_{16}N_2O_3$ und Dichlortetrahydrocarvon. Mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure entsteht Dibromtetrahydrocarvon.

Caronbisnitrosylsäure $C_{10}H_{16}N_2O_3 = C_{10}H_{15}O.N_2O_2H$. *B.* Man übergießt, unter Eiskühlung, 1 g gepulvertes d-Bisnitrosocaron mit 5 g bei 0° mit HCl-Gas gesättigtem,

absol. Alkohol und schüttelt bis zur Lösung (BAEYER, *B.* 28, 643). Man fällt mit Eis, extrahirt mit Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit Natronlauge und fällt den alkalischen Auszug durch H_2SO_4. — Prismen; glasglänzende Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt bei 80—90°, unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Mit Natriumamalgam entstehen d-Caron und Bisnitrincaron. Mit NaClO (+ Soda) entsteht Bisnitrosoncaron. Beim Kochen mit verd. Alkohol entsteht 8-Oxytetrahydrocarvonbisnitrosylsäure.

8-Oxytetrahydrocarvonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{18}N_2O_4 = OH.C_{10}H_{16}O.N_2O_2H$. *B.* Beim Einleiten von Wasserdampf in die alkoholische Lösung von Caronbisnitrosylsäure (BAEYER, *B.* 29, 16). — Täfelchen (aus Holzgeist + Wasser). Schmilzt bei 184°, unter Aufschäumen. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, schwer in Aether. Löslich in Alkalien und Soda. Mit Eisessigbromwasserstoffsäure entsteht 8-Bromtetrahydrocarvonbisnitrosylsäure.

8-Bromtetrahydrocarvonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{17}BrN_2O_3 = C_{10}H_{16}BrO.N_2O_2H$. *B.* Bei kurzem Stehen von (1 Thl.) 8-Oxytetrahydrocarvonbisnitrosylsäure mit 15 Thln. Eisessigbromwasserstoffsäure (BAEYER, *B.* 29, 17). Man fällt durch Eis. — Täfelchen (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt bei 130°, unter Zersetzung. Liefert, mit alkoholischem Kali, Caronbisnitrosylsäure.

Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{18}N_2O_3 = (CH_3)_2.CH.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle C(CH_3).N_2O_2H$. *B.* Entsteht, neben anderen Verbindungen, bei ½stündigem Schütteln, unter Kühlung, von 5 g Bisnitrosotetrahydrocarvon mit 25 g frisch bereitetem Aether-Chlorwasserstoff (BAEYER, *B.* 28, 1589; BAEYER, OEHLER, *B.* 29, 33). Man extrahirt, nach einstündigem Stehen in der Kälte und nach Entfernung der HCl durch Eis, mit verd. Natronlauge, schüttelt den angesäuerten alkalischen Auszug mit Aether aus und wäscht mit $NaHCO_3$-Lösung. — Blättchen (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt bei 82°, unter Zersetzung. Löslich in Soda; leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Bisnitrincaron $(C_{10}H_{16}NO)_2$. *B.* Bei 3stündigem Schütteln (unter 25°) von 4 g Bisnitrosylcaron, übergossen mit 30 g Alkohol (von 96%), mit 100 g Natriumamalgam (von 3%) (BAEYER, *B.* 28, 644). Man fällt durch Wasser. — Blätter (aus Aether + Ligroïn); Tafeln (aus heifsem Ligroïn). Schmelzp.: 120—130°. Ziemlich leicht löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren, unter Zersetzung.

7. ***l-Caron.*** Das **Semicarbazid** des l-Carons schmilzt bei 167—169° und löst sich leicht in Alkohol (BAEYER, *B.* 28, 641).

8. ***i-Caron.*** **Oxim** $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}:N.OH$. *B.* Aus d- und l-Caronoxim (BAEYER, *B.* 28, 640). — Schmelzp.: 77—79°.

Das **Semicarbazid** schmilzt bei 178° und ist äufserst schwer löslich (BAEYER).

i-Bisnitrosocaron $(C_{10}H_{15}NO)_2$. Tafeln (aus $CHCl_3$ + Holzgeist). Schmilzt gegen 145°, unter Zersetzung (BAEYER, *B.* 28, 642). Schwerer löslich als das d- oder l-Bisnitrosocaron. Mit alkoholischer HCl entsteht Dichlortetrahydrocaron. Mit Eisessigbromwasserstoffsäure entsteht i-Dibromtetrahydrocaron.

9. ***Carvenon***
$$\begin{matrix}CH_2.C(CH_3):C.OH\\ \dot{C}H:C \text{ —— } \dot{C}H_2\\ CH_3.\dot{C}H.CH_3\end{matrix}$$
B. Entsteht, neben p-Cymol, beim Erwärmen von Trioxyhexahydrocymol mit verd. H_2SO_4 (WALLACH, *A.* 277, 122). Bei 10stündigem Kochen von 20 g Dihydrocarvon mit 30 ccm Vitriolöl, vorher verdünnt mit 90 ccm H_2O (W., *A.*, 286, 130). Aus Hydrobromdihydrocarvon, mit Eisessig (+ Natriumacetat (BAEYER, *B.* 28, 1592). Die Abkömmlinge des Carvenons entstehen auch durch Vermischen der isomeren Derivate des d- und l-Phellandrens (WALLACH, *A.* 287, 381). — Flüssig. Siedepunkt: 233°; spec. Gew. = 0,926 bei 19°; n_D = 1,48265. Vereinigt sich nicht mit $NaHSO_3$. Wird von Natrium + Alkohol zu 2-Oxyhexahydro-4-Cymol $C_{10}H_{20}O$ reducirt.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}N_3O = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. α-Modifikation. Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 200—201° (WALLACH, *B.* 28, 1960). Sehr schwer löslich in Holzgeist.

β-Modifikation. Dicke Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 153—154° (WALLACH). Leicht löslich in Holzgeist.

Die γ-Modifikation schmilzt bei 163—165° (WALLACH).

Oxim $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}:N.OH$. Dicke Prismen (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 91—92° (WALLACH).

Dioxim $C_{10}H_{20}N_2O_2 = C_{10}H_{16}:N.OH + NH_3O$. *B.* Aus Carvenon und überschüssigem NH_3O (WALLACH). — Glasglänzende Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 162 bis 163°. Zerfällt, beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4, in das Oxim $C_{10}H_{17}NO$ (s. S. 503) und NH_3O.

10. ***Carveol*** $C_{10}H_{16}O$. *B.* Beim Eintragen von Dihydrocarvon, unter Kühlung, in Vitriolöl (BAEYER, *B.* 27, 1912).

Methyläther $C_{11}H_{18}O = C_{10}H_{15}O.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Bromcarveolmethyläther mit absol. Alkohol und Natrium (WALLACH, *A.* 281, 132). Aus Dihydrocarvon: siehe Carveoloxim. — Flüssig. Siedep.: 210—212°; spec. Gew. = 0,9065 bei 18°; n_D = 1,47586 (bei 18°). Mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht i-Carvon $C_{10}H_{14}O$.

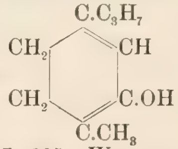
Das **Oxim** entsteht beim Behandeln von Dihydrocarvoximhydrobromid mit alkoholischem Kali in der Kälte (BAEYER, *B.* 27, 1920).

Bromcarveol $C_{10}H_{15}BrO$. **Methyläther** $C_{11}H_{17}BrO = C_{10}H_{14}Br.OCH_3$. *B.* Bei 8stündigem Kochen von 100 g Limonentetrabromid mit der Lösung von 15 g Natrium in 200 ccm Holzgeist (WALLACH, *A.* 281, 129). Entsteht auch aus $C_{10}H_{17}Br_3$ (dargestellt aus Terpineolbromid) und CH_3ONa (W.). — Flüssig. Siedep.: 137—140° bei 14 mm; spec. Gew. = 1,251 bei 18°. n_D = 1,51963 bei 18°. Beim Kochen mit Alkohol und Natrium entsteht Carveol. Mit HBr-Eisessig entsteht Dipentintetrabromid.

Aethyläther $C_{12}H_{19}BrO = C_{10}H_{14}BrO.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 140—145° bei 14 mm; spec. Gew. = 1,217 bei 20° (WALLACH, *A.* 264, 16; 281, 127).

Bisnitrosocarveol. *B.* Beim Eintröpfeln, innerhalb 3 Stunden, von 10 Tropfen starker HCl, unter Kühlung, in ein Gemisch aus 7 g Carveol und 5 g Isoamylnitrit (BAEYER, *B.* 28, 646). — Blättchen (aus $CHCl_3$ + Holzgeist). Schmilzt bei 133°, unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in $CHCl_3$, sehr schwer in Alkohol u. s. w.

11. ***Carvotanaceton***



(?). *B.* Bei eintägigem Erhitzen von Tanaceton auf 280° (SEMMLER, *B.* 27, 895; WALLACH, *B.* 28, 1959). Zur Reinigung stellt man aus der bei 220—235° siedenden Fraktion das Oxim dar. — Nach Carvon riechendes Oel. Siedep.: 228°; spec. Gew. = 0,9373 bei 17°. Brechungsquotient n_D = 1,4835. Bei der Reduktion mit Natrium + Alkohol entsteht Tetrahydrocarveol.

Oxim $C_{10}H_{16}:N.OH$. Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 92—93° (SEMMLER). Optisch inaktiv. Bei der Reduktion entsteht Tetrahydrocarveol.

12. ***Dihydrocarvon*** $C_3H_7.CH\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3 = C_3H_7.C\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH.CO\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$

$$= \begin{matrix}CH_2.CH(CH_3).CO\\ CH_2.CH\text{———}CH_2\\ CH_3.C:CH_2\end{matrix}$$

B. Bei 20 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade von 10 g Dihydrocarveol, gelöst in 20 ccm Eisessig, mit 5 g CrO_3, gelöst in wenig Wasser (WALLACH, *A.* 275, 115). Man verjagt den Alkohol, destillirt dann im starken Dampfstrom, schüttelt das übergegangene Oel mit Natriumbisulfitlösung, saugt die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle ab und zersetzt sie durch Natronlauge. Entsteht, neben Pinakon $C_{20}H_{30}O_2$, bei 5stündigem Kochen von 20 ccm Carvon, gelöst in 250 ccm Alkohol, mit 50 g Zinkstaub, 100 ccm Wasser und 25 g KOH, gelöst in 50 ccm Wasser (WALLACH, SCHRADER, *A.* 279, 378). — Flüssig. Siedep.: 221—222°. Spec. Gew. = 0,928 bei 19°. n_D = 1,47174. Das Dihydrocarvon aus d-Dihydrocarveol ist linksdrehend, jenes aus l-Dihydrocarveol rechtsdrehend. Vitriolöl bewirkt Umwandlung in Carveol. Das Hydrobromid liefert, mit alkoholischem Kali, Carvon $C_{10}H_{16}O$ und mit Eisessig (+ Natriumacetat) Dihydrocarvon und Carvenon. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Oxalsäure, eine Säure vom Schmelzpunkt 203 bis 204°, das Ketoglykol $C_{10}H_{18}O_3$ und ein Keton $C_9H_{14}O_2$. Bei der Oxydation erst mit $KMnO_4$ und dann mit CrO_3 (+ H_2SO_4) entsteht Methyl-1-Aethylon-4-Cyclo-hexanon (6).

Dichlortetrahydrocarvon $C_{10}H_{16}Cl_2O$. a. d-Derivat. *B.* Entsteht, neben Carvonbisnitrosylsäure, beim Auflösen, unter Kühlung, von Bisnitroso-d-Carvon in alkoholischer Salzsäure (BAEYER, *B.* 28, 1596). — Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 42°. Leicht löslich in Alkohol.

b. i-Dichlortetrahydrocarvon. *B.* Wie das d-Derivat (BAEYER, *B.* 28, 1597). — Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 68—70°.

b. 1,4-Dichlortetrahydro-i-Carvon. *B.* Bei 12stündigem Stehen des aus i-Hydrodihydrocarvon dargestellten Bisnitrosoderivats mit alkoholischer Salzsäure (BAEYER, *B.* 28, 1596). — Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 66—68°.

Dibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$. a. Aktive Modifikation. *B.* Beim Eintragen von Brom in l-Dihydrocarvon, gelöst in Eisessigbromwasserstoffsäure (WALLACH, SCHRADER, *A.* 279, 389; 286, 127). — Glänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 69—70°.

b. i-Dibromid, 1,4-Dibromtetrahydrocarvon. *B.* Beim Stehen von 1-Bisnitroso-4-Bromtetrahydro-i-Carvon mit Eisessigbromwasserstoffsäure (BAEYER, *B.* 28, 1559, 1597). Bei 3—4stündigem Stehen von 10 g Trioxyhexahydrocymol $C_{10}H_{20}O_3$), vertheilt in wenig Eisessig, mit 50 ccm konc. Eisessigbromwasserstoffsäure (WALLACH, *A.* 286, 129). — Trikline (SOMMERFELD, *A.* 286, 141) Tafeln. Schmelzp.: 96—97° (WALLACH, SCHRADER, *A.* 279, 389; 286, 127). Viel schwerer löslich in Alkohol, als d-Dibromtetrahydrocarvon. Liefert, mit Brom, das Derivat $C_{10}H_{15}BrO_3$.

c. d-Dibromtetrahydrocarvon. *B.* Aus Bisnitroso-d-Carvon und Eisessigbromwasserstoffsäure (oder alkoholisches HBr) (BAEYER, *B.* 28, 1597). — Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 68—70°.

Verbindung $C_{10}H_{15}Br_3O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung des d- oder l-Bromids $C_{10}H_{16}Br_2O$ in Eisessig mit (1 Mol.) Brom oder aus Dihydrocarvon, gelöst in Eisessigbromwasserstoff, und (2 Mol.) Brom (WALLACH, *A.* 286, 127). — Rhombisch-hemiëdrische (LIEBISCH, *A.* 246, 141) Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 88—89°.

Vermischt man die aus d- oder l-$C_{10}H_{16}Br_2O$ dargestellten Verbindungen mit einander, so resultirt eine i-Verbindung $C_{10}H_{15}Br_3O$, die bei 65° schmilzt.

1-Bisnitroso-4-Chlortetrahydro-i-Carvon $C_{20}H_{32}Cl_2N_2O_4 = C_3H_7.CCl\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle C(CH_3).N_2O_2.C(CH_3)\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CCl.C_3H_7$. *B.* Beim Eintragen, während 2—3 Stunden, unter Kühlung, von einem Gemisch aus 1,3 g Aethylnitrit und 6 Tropfen Acetylchlorid in 2 g chlorwasserstoffsaures i-Dihydrocarvon (BAEYER, *B.* 28, 1594). — Nadeln. Schmelzp.: 142°. Liefert, beim Stehen mit Eisessigbromwasserstoffsäure, 1,4-Dibromtetrahydro-i-Carvon. Mit alkoholischer HCl entsteht 1,4-Dichlortetrahydrocarvon.

1-Bisnitroso-4-Bromtetrahydro-i-Carvon $(C_{10}H_{16}BrNO_2)_2 = [C_3H_7.CBr\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle C(CH_3)NO]_2$. Tafeln. Schmilzt bei 131° unter Zersetzung (BAEYER, *B.* 28, 1594).

Dihydrocarvonoxim $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}:N.OH$. a. d-Oxim. Prismen oder feine Nadeln (aus Alkohol). Das Oxim aus d-Dihydrocarvon ist rechtsdrehend; Schmelzpunkt: 88—89° (WALLACH, *A.* 275, 117). Durch Vereinigung von d- und l-Oxim entsteht inaktives Oxim, welches bei 115—116° schmilzt. Liefert, mit Eisessigbromwasserstoffsäure, ein Hydrobromid, aus dem mit alkoholischem Kali Carveoloxim entsteht.

b. l-Oxim. α. α-Derivat. Nadeln und Prismen. Schmelzp.: 88—89° (WALLACH, SCHRADER, *A.* 279, 381). Wird von Vitriolöl in das β-Derivat umgewandelt. Verbindet sich mit HBr.

β. β-Derivat. *B.* Siehe das α-Derivat. — Prismen. Schmelzp.: 87—88° (WALLACH, SCHRADER). Leichter in Alkohol löslich, als das α-Derivat. Viel beständiger gegen verd. H_2SO_4 als das α-Derivat.

Pinakon $C_{20}H_{30}O_2$. *B.* Siehe Dihydrocarvon (WALLACH, SCHRADER, *A.* 279, 380). — Glasglänzende Prismen (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 148—149°. Aeufserst löslich in $CHCl_3$, sehr schwer in Ligroïn. Linksdrehend.

13. ***Isodihydrocarvon.*** *B.* Man oxydirt Dihydrocarveol mit $KMnO_4$ und erwärmt das syrupförmige Oxydationsprodukt mit H_2SO_4 (WALLACH, *A.* 277, 152). — Oel. Siedep.: 196—199°; spec. Gew. = 0,962 bei 20°. Brechungsquotient n_D = 1,484. Verbindet sich nicht mit NH_3 oder Säurechloriden. Nimmt direkt Brom auf.

Oxim $C_{10}H_{16}:N.OH + H_2O$. α-Derivat. Entsteht, neben dem β-Derivat, bei kurzem Kochen von Isohydrocarvon mit $NH_3O.HCl$ und Kalilauge (WALLACH, SCHRADER, *A.* 279, 386). — Schmelzp.: 111—112°.

β-Derivat. Schmelzp.: 164—165°.

14. ***Dihydroeucarvon.*** *B.* Aus Dihydroeucarveol und Chromsäuregemisch (BAEYER, *B.* 27, 1922). — Siedep.: 86—88° bei 14 mm.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{15}O.NO$. *B.* Wie bei Bisnitrosocarveol (BAEYER, *B.* 28, 646). — Prismen. Zersetzt sich bei 121—124°.

15. ***d-Fenchon*** $\begin{matrix}CH_3.CH.CH.CH_2.C(CH_3)_2\\CH_2.CH\text{———}CO\end{matrix}$ (?). *V.* Im Fenchelöl (WALLACH, HARTMANN,

A. 259, 325), in kleiner Menge im russischen Anisöle (BOUCHARDAT, TARDY, *Bl.* [3] 15, 616). — *B.* Bei der Oxydation von Fenchylalkohol $C_{10}H_{18}O$ durch HNO_3 (WALLACH, *A.* 263, 146). — *D.* Man erwärmt 1 Thl. des bei 190—195° siedenden Antheil des Fenchelöls mit 3 Thln. konc. Salpetersäure, am Kühler, gieſst, nach dem Erkalten, in Wasser und destillirt die mit Natron gewaschene Oelschicht im Dampfstrom (WALLACH, *A.* 263, 131). — Krystalle. Schmelzp.: 5—6°; Siedep.: 192—193°; spec. Gew. = 0,9465 bei 19°. Brechungsexponent n_D = 1,46306. Für eine Lösung von 12,93 g in 13,97 g Alkohol ist bei l = 2 dm $[\alpha]_D$ = + 71,70 (W., *A.* 263, 132). Riecht nach Campher. Unverändert löslich in kaltem Vitriolöl. Wird von rauchender Salpetersäure, bei kurzem Kochen, nicht angegriffen. $KMnO_4$ oxydirt zu Dimethylmalonsäure, Oxalsäure und Essigsäure. P_2O_5 erzeugt m-Isocymol. Beim Erhitzen mit ameisensaurem Ammonium auf 230° entsteht Fenchylamin $C_{10}H_{19}N$. Wird von Natrium (+ Alkohol) zu Fenchylalkohol reducirt. Mit Natrium und CO_2 entsteht Fenchocarbonsäure. Beim Erhitzen mit HJ auf 210° wird Tetrahydrofenchen $C_{10}H_{20}$ gebildet. Verbindet sich direkt mit Brom. Liefert, mit Isoamylformiat und Natrium, kein Oxymethylenderivat. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, wohl aber mit Hydroxylamin.

α-Oxim $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}:N.OH$. Feine, monokline (ZANDER, *A.* 259, 427) Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 164—165°; siedet, nicht ganz unzersetzt, bei 240° (WALLACH, *A.* 263, 136). Für eine Lösung von 1 g in 40 g Essigäther ist bei t = 14° $[\alpha]_D$ = + 52,44° (BINZ, *A.* 276, 318). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure entsteht Fencholensäurenitril $C_{10}H_{15}N$. — $C_{10}H_{17}NO.HCl$. Schmelzp.: 118—119°. Alkohol spaltet in Fenchonoxim und HCl.

β-Isofenchonoxim $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}:N.OH$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Fencholensäureamid mit verd. H_2SO_4 (WALLACH, *A.* 269, 332). Man fällt die entstandene Lösung durch Natron. — Schmelzp.: 137°. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol. Liefert, mit P_2O_5, Fencholensäurenitril.

Salze: WALLACH, *A.* 284, 335. — $C_{10}H_{17}NO.HCl$. Schmelzp.: 149°. Giebt an Alkohol die Säure ab. — $(C_{10}H_{17}NO)_2.H_2SO_4$. Seideglänzende Nadeln.

16. ***l-Fenchon.*** *V.* Im Thujaöl (WALLACH, *A.* 272, 102). — *D.* Man schüttelt 130 g der bei 190—200° siedenden Fraktion des Thujaöls mit einer Lösung von 390 g $KMnO_4$ in 5 l Wasser, destillirt im Dampfstrom und kocht je 20 ccm der übergegangenen Schicht 1 Stunde lang mit 80 g konc. HNO_3 und destillirt im Dampfstrom (W.). — Gleicht ganz dem d-Fenchon. Schmelzp.: 5°; Siedep.: 192—194°; spec. Gew. = 0,948 bei 20°. Mol.-Brechungsvermögen = 44,21. Für eine Lösung von 14,36 g in 14,3165 g Alkohol ist bei l = 2 dm $[\alpha]_D^{23}$ = —66,94°. Wird von Natrium (+ Alkohol) zu d-Fenchylalkohol reducirt.

l-Fenchonoxim $C_{10}H_{17}NO = C_9H_{16}.C:N.OH$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 161° (WALLACH). $[\alpha]_D$ = —48°. Bei der Reduktion mit Natrium (und Alkohol) entsteht l-Fenchylamin. Verd. H_2SO_4 erzeugt das Nitril $C_9H_{15}.CN$.

l-Fenchylisoxim $C_{10}H_{17}NO$. a. α-Derivat $C_9H_{15}.CO.NH_2$. *B.* Man kocht l-Fenchonoxim mit verd. H_2SO_4 und kocht das entstandene Nitril mehrere Tage lang mit alkoholischem Kali (WALLACH). — Schmelzp.: 114—115°.

b. β-Derivat. *B.* Beim Kochen des α-Derivates mit verd. H_2SO_4 (W.). — Schmelzpunkt: 135—137°.

i-Fenchonoxim $C_{10}H_{17}NO = C_9H_{16}.C:N.OH$. *B.* Aus l- und d-Fenchonoxim, gelöst in Aether (WALLACH, *A.* 272, 107). — Schmelzp.: 158—160°.

i-Fenchonisoxim. *B.* Aus l- und d-Fenchonisoxim (WALLACH, *A.* 272, 108).

a. α-Derivat. Schmelzp.: 98—99° (W.).

b. β-Derivat. Schmelzp.: 160—161° (W.).

17. ***Rhodinal, Likareal, Geranial, Citral, 2,6-Dimethyl-2,6-Oktadiënal(8)*** $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CHO = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH:CH.C(CH_3):CH.CHO$. *V.* Im Lemongrassöl (DODGE, *Am.* 12, 557), Apfelsinenschalenöl, Citronenöl, im Oel der Citronellafrüchte (SEMMLER, *B.* 24, 202). — *B.* Beim Behandeln von Geraniol mit Chromsäuregemisch (entsprechend 3 At. O) (BARBIER, *Bl.* [3] 9, 803; SEMMLER, *B.* 23, 2966; 24, 201) oder von Lavendol (BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 45, 599) durch Chromsäuregemisch. — Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 224—228°; siedet unzersetzt bei 110—112° bei 12 mm; 117—119° bei 20 mm; 120—122° bei 23 mm; spec. Gew. = 0,8972 bei 15°; 0,8844 bei 22 mm; n_D = 1,4891 (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2709). Mol.-Brechungsvermögen = 48,56. Optisch-inaktiv. Beim Schütteln mit Aceton und Barytwasser entsteht 2,6-Dimethyl-4,6,8-Undekatriënon(10) $C_{13}H_{20}O$. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht 2-Methyl-4-Heptenon(6). Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Beim Erhitzen mit $KHSO_4$ (oder mit HJ u. s. w.) auf 170° entsteht Cymol.

Geranialanilid $C_{16}H_{21}N = C_{10}H_{16}:N.C_6H_5$. *B.* Aus Geranial und Anilin bei 150° (TIEMANN, SEMMLER). — Oel. Siedep.: 200° bei 20 mm.

Das **Semicarbazid** schmilzt bei 130—135° (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 28, 2134).

Oxim $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}:N.OH$. Oel. Siedep.: 150° bei 15 mm (BARBIER); 143—145° bei 12 mm. Spec. Gew. = 0,9386 bei 20°. n_D^{20} = 1,514 33 (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2716). Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, in Geraniumsäurenitril und H_2O.

18. ***Kamillenöl.*** Wird durch Destillation der Blüthen von Matricaria chamomilla *L.* mit Wasser gewonnen. Es ist dunkelblau und enthält, neben einem Terpen, ein bei 150 bis 165° siedendes, farbloses Oel $C_{10}H_{16}O$ und einen azurblauen, flüssigen Körper $(C_{10}H_{16}O)_x$, der bei 270—300° siedet (KACHLER, *B.* 4, 36; vgl. BORNTRÄGER, *A.* 49, 243; BIZIO, *J.* 1861, 681). Der blaue Körper liefert mit Kalium ein bei 250—255° siedendes Terpen $(C_{10}H_{16})_3$ und mit P_2O_5 einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (K.).

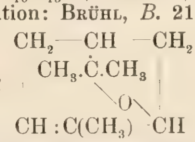
Bei der Destillation des Galbanumharzes wird ein blaues Oel erhalten, das sich ganz wie Kamillenöl verhält. Es besteht aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 240—250°) und einem dunkelblauen Oele $(C_{10}H_{16}O)_x$, das bei 281° siedet (KACHLER, *B.* 4, 39; vgl. MÖSSMER, *A.* 119, 257). Dieses blaue Oel giebt mit Kalium und mit P_2O_5 dieselben Produkte wie das Kamillenöl.

Das Wermuthöl, aus dem blühenden Kraut von Artemisia Absinthium *L.* dargestellt, gleicht ganz dem Kamillenöl. Es enthält ein unter 160° siedendes Terpen, **Tanaceton** $C_{10}H_{16}O$ und ein bei 270—300° siedendes Oel, das sich ganz wie der blaue Körper aus Kamillenöl verhält (BEILSTEIN, KUPFFER, *A.* 170, 290).

Das flüchtige Oel der Pichurimbohnen gleicht ebenfalls dem Kamillenöl. Es enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 150°), ein farbloses Oel (Siedep.: 190—200°) und ein bei 265—270° siedendes, dunkelblaues Oel (MÜLLER, *J.* 1853, 514).

19. ***Myristicol.*** *V.* Im Muscatnussöl (WRIGHT, *B.* 6, 147). — Myristicol siedet bei 212—218°. Geht durch Erhitzen in isomere (polymere?) Oele und dann in ein polymeres Harz über. Wird von Schwefelphosphor in Wasser und Cymol zerlegt. Liefert mit PCl_5 ein Chlorid $C_{10}H_{15}Cl$, das sich, durch anhaltendes Kochen, in HCl und Cymol spaltet.

Konstitution: BRÜHL, *B.* 21, 472.

20. ***Pinol***  $= CH_3.C{<}{}^{CH.CH_2}_{CH.CH_2}{>}CH.\dot{C}.(CH_3)_2$ (O-Brücke). *B.* Entsteht, neben Cymol und Pinennitrosochlorid, beim Eintröpfeln von 15 ccm roher Salzsäure (von 33%) in ein stark abgekühltes Gemisch von 50 g Terpentinöl, 50 g Eisessig und 50 Aethylnitrit (WALLACH, OTTO, *A.* 253, 251). Man lässt 12 Stunden stehen und destillirt dann die von $C_{10}H_{16}NOCl$ abfiltrirte Lösung mit Wasserdämpfen. Das ölige Destillat wird rektificirt und der bei 180—190° siedende Antheil in dem doppelten Volumen Eisessig gelöst und mit Brom versetzt. Das ausgefällte Pinolbromid wird 1 Tag lang mit überschüssigem, alkoholischem Kali gekocht und dann das freie Pinol im Dampfstrome übergetrieben. Man scheidet dasselbe, aus dem wässrigen Destillat, durch NaCl ab. Das ölige Destillat liefert, beim Fraktioniren, erst Pinol und dann Pinolglykoläther, den man, im Kältegemisch, zum Erstarren bringt und sofort absaugt. Entsteht auch beim Erwärmen von Terpineolbromid mit alkoholischem Natriumäthylat (WALLACH, *A.* 277, 115). Vollkommen reines Pinol erhält man durch Erwärmen von Pinolhydrat mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* 259, 315). — Flüssig. Siedep.: 183—184°; spec. Gew. = 0,9420 bei 20°; n_D = 1,47145 (WALLACH, *A.* 277, 115; 281, 148). Sehr beständig gegen Reduktionsmittel. Bei der Oxydation durch Chamäleonlösung entstehen erst Pinolglykol und dann CO_2, Oxalsäure, Terpenylsäure, Essigsäure (SLAWINSKY, *Ж.* 28, 566) und wenig Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$. Auch mit verd. HNO_3 wird Terebinsäure gebildet. Verbindet sich direkt mit Brom, HBr und NOCl. Das Dibromid liefert mit Silberacetat Pinolglykoldiacetat $C_{10}H_{16}O(OC_2H_3O)_2$.

Pinoldibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$. *B.* Siehe Pinol. Entsteht auch beim Behandeln von Pinolglykol $C_{10}H_{18}O_3$, gelöst in $CHCl_3$, mit PBr_3 (WALLACH, *A.* 281, 151). — Trimetrische (HINTZE, *A.* 253, 253) Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 94°. Siedet unzersetzt bei 143—144° bei 11 mm (W., O.). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von konc. Ameisensäure bei 100° in Cymol übergeführt (W., *A.* 268, 224). Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig, im Kältegemisch, entsteht festes Terpineol $C_{10}H_{16}O$, beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure werden 1 Mol. und Pinolglykolacetat $C_{10}H_{16}O(C_2H_3O_2)_2$ gebildet (W., *A.* 281, 149). Nimmt direkt Cymol HBr auf.

Monobrompinoldibromid $C_{10}H_{15}BrO.Br_2$. *B.* Findet sich in den Rückständen von der Darstellung des Pinoldibromids (WALLACH, *A.* 259, 323). — Glänzende Nadeln (aus Essigäther). Schmilzt, unter Schäumen, bei 160°.

Pinolbromhydrobromid $C_{10}H_{17}Br_3O$. *B.* Bei eintägigem Stehen von 50 g Pinolbromid, gelöst in 50 ccm Eisessig, mit 100 ccm Eisessig-Bromwasserstoffsäure (von 45%) (WALLACH, *A.* 281, 152). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den abgesogenen Niederschlag aus Essigäther um. — Nadeln oder Säulen. Schmilzt bei 160°, unter Zersetzung. Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium entsteht Dihydrocarveol (?). Beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure wird ein Keton $C_{10}H_{16}O$ gebildet.

Pinolnitrosochlorid $C_{10}H_{16}O.NOCl$. *B.* Beim Eintröpfeln von 6 ccm rauch. Salzsäure in ein stark abgekühltes Gemisch aus 5 ccm Pinol, 10 ccm Eisessig und 7 ccm Isoamylnitrit (WALLACH, OTTO, *A.* 253, 261). — Krystallinisch. Schmelzp.: 103°. Setzt sich leicht mit organischen Basen um.

Pinolnitrolamin $C_{10}H_{18}N_2O_2 = C_{10}H_{16}O.NO.NH_2$. *B.* Beim Uebergiefsen von Pinolnitrosochlorid mit alkoholischem NH_3 (WALLACH, OTTO, *B.* 253, 262). — Zähe Masse. Siedep.: 129—130° bei 14 mm. — $C_{10}H_{18}N_2O_2.HCl$.

Pinolnitrolanilin $C_{16}H_{22}N_2O_2 = C_{10}H_{16}O.NO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Pinolnitrosochlorid und Anilin, gelöst in Alkohol (WALLACH, OTTO, *A.* 253, 266). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{10}H_{22}N_2O_2.HCl$.

Pinolnitrolbenzylamin $C_{17}H_{24}N_2O_2 = C_{10}H_{16}O.NO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Pinolnitrosochlorid und Benzylamin (WALLACH, OTTO, *A.* 253, 264). — Glasglänzende Prismen (aus trockenem Aether). Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O. Schmelzp.: 135 bis 136°. — $C_{17}H_{24}N_2O_2.HCl$.

Pinolnitrol-β-Naphtylamin $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_{10}H_{16}O.NO.NH.C_{10}H_7$. *B.* Aus Pinolnitrosochlorid und β-Naphtylamin (WALLACH, OTTO, *A.* 253, 266). — Schmelzp.: 194—195°.

21. ***Pinolhydrat, Sobrerol, Δ⁶-Menthendiol(2,8)***

```
   5        4          3
  CH2 ——— CH  ——— CH2
       (CH3)2.C.OH              . B.
   6        8          2
  CH ——— C(CH3) — CH.OH
            7
```

Man sättigt ein Gemisch aus (1 Mol.) Pinol und (1 Mol.) Eisessig mit Bromwasserstoff und giefst die Lösung in überschüssige, stark verd. Natronlauge (WALLACH, *A.* 259, 313). Man destillirt abgeschiedenes Cymol im Dampfstrom über und schüttelt den Rückstand mit Aether. Entsteht auch, wenn man Terpentinöl in, über Wasser befindlichen, Sauerstoff bringt und das Gemenge dem Licht aussetzt (SOBRERO, *A.* 80, 107; ARMSTRONG, POPE, *Soc.* 59, 315). Beim Erhitzen von 20 g Terpilenolbromid mit einer wässerigen Lösung von 10,5 g $Pb(NO_3)_2$ (oder $AgNO_3$) und 4,5 g NaOH (WALLACH, *A.* 277, 115). — Das aus links- resp. rechtsdrehendem Terpentinöl dargestellte Pinolhydrat ist links- resp. rechtsdrehend und krystallisirt (aus Alkohol) in monoklinen (*Soc.* 59, 317) Tafeln, die bei 150° schmelzen (A., P.). Durch Vermischen von d- und l-Pinolhydrat entsteht inaktives Pinolhydrat, das orthorhombisch (*Soc.* 59, 319) krystallisirt und bei 130,5—131° schmilzt (A., P.). Siedep.: 270—271° (GINZBERG, *B.* 29, 1195). Löst sich bei 15° in ca. 30 Thln. Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Verdünnte Schwefelsäure scheidet, beim Erwärmen, Pinol ab. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht ein Keton $C_{10}H_{16}O_2$, dessen Semicarbazon $C_{11}H_{19}N_3O_2 + H_2O$ bei 174° schmilzt und das, mit NH_3O, Oxybishydrocarvoxim (S. 483) liefert (WALLACH, *A.* 291, 356). $KMnO_4$ oxydirt zu dem Alkohol $C_{10}H_{16}(OH)_4$ und dann zu Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$.

Diacetat $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}(OC_2H_3O)_2$. Flüssig. Destillirt unzersetzt im Vakuum. Spec. Gew. = 1,0385 bei 18° (GINZBERG, *B.* 29, 1197).

Pinolhydratdibromid, 1,6-Dibrom-2,8-Dioxyhexahydrocymol $C_{10}H_{18}Br_2O_2 = CH_3.CBr\langle{CH(OH).CH_2 \atop CHBr\ .\ CH_2}\rangle CH.C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte Lösung von Pinolhydrat (10 g) in 200 g $CHCl_3$ (WALLACH, *A.* 291, 353). — Krystalle. Schmelzp.: 131—132°. Schwer löslich in $CHCl_3$. Beim Erwärmen mit Natriummethylat entsteht Pinolglykoläther $C_{10}H_{16}O_2$.

Pinolglykol $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3.C(OH)\langle{CH(OH).CH_2 \atop CH\ \ \ \ CH_2}\rangle CH.C(CH_3)_2$ (CH und C verbunden durch —O—). *B.* Das Diacetat entsteht beim Eintragen von Silberacetat in eine Lösung von Pinoldibromid in Eisessig (WALLACH, *A.* 259, 311). Bei 12stündigem Stehen des Aethers $C_{10}H_{16}O_2$ (S. 509) mit verd. H_2SO_4 (1:50) (WALLACH, *A.* 291, 355) Beim Behandeln von Pinol mit Chamäleonlösung

(von 1%) (Wagner, *Ж.* 26, 528). — *D.* Man kocht einige Stunden lang 7 g Pinoldibromid mit 5 g frisch gefälltem $Pb(OH)_2$ und 100 g H_2O und schüttelt die abfiltrirte Lösung mit $CHCl_3$ aus (W., *A.* 268, 223). — Monokline Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 125—129° (Wallach, Kerr, *B.* 28, 2710). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Wird durch PBr_5 in Pinoldibromid zurückverwandelt. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Terpenylsäure.

Pinolglykoldiäthyläther $C_{14}H_{26}O_3 = C_{10}H_{16}O(C_2H_5O)_2$. *B.* Entsteht, neben Pinol, beim Kochen von Pinolbromid mit alkoholischem Kali (Wallach, Otto, *A.* 253, 260). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 52—53°. Siedep.: 210°; 110—120° bei 14 mm. Ungemein löslich in Alkohol und Aether.

Pinolglykoldiacetat $C_{14}H_{22}O_5 = C_{10}H_{16}O(OC_2H_3O)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 97—98°; Siedep.: 127° bei 13 mm (Wallach, *A.* 259, 311). Flüssig. Siedep.: 166 bis 167° bei 17 mm (Wagner, *Ж.* 26, 329).

Dipropionat $C_{16}H_{26}O_5 = C_{10}H_{16}O(C_3H_5O_2)_2$. Schmelzp.: 106° (Wallach, *A.* 268, 223).

Pinolglykoläther $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3.C\langle{}^{CH.CH_2}_{CH.CH_2}\rangle CH.C(CH_3)_2$ (mit O-Brücken). *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Pineolhydratdibromid mit (2 Mol.) Natriummethylat (Wallach, *A.* 291, 354). — Flüssig. Siedep.: 206—207°; 82° bei 12 mm. Spec. Gew. = 1,0335 bei 20°; n_D = 1,4588. Beim Stehen mit verd. H_2SO_4 entsteht Pinolglykol.

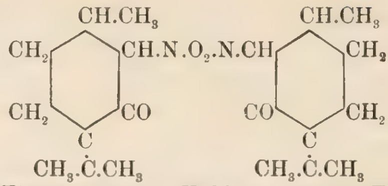
22. ***Pinylalkohol, Isocarveol*** $C_{10}H_{15}.OH$. *B.* Beim Erwärmen von 20 g salpetersaurem Pinylamin mit einer Lösung von 10 g $NaNO_3$ in 100 g Wasser (Wallach, *A.* 277, 140). — Oel. Siedep.: 215—218°. Spec. Gew. = 0,978 bei 22°. Brechungsquotient n_D = 1,49787. CrO_3 oxydirt zu Isocarvon $C_{10}H_{14}O$.

23. ***Pulegon*** $(CH_3)_2.C:C\langle{}^{CO.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.CH_3$. *V.* Im (spanischen) Polei-Oele (von Mentha pulegium *L.*) (Beckmann, Pleissner, *A.* 262, 3; Barbier, *B.* 25 [2] 110). — *D.* Man lässt ein Gemisch aus 100 ccm Oleum Pulegii, 200 ccm $NaHSO_3$-Lösung und 60 ccm Alkohol, unter Umschütteln, 10 Tage lang stehen, zersetzt die abfiltirte und mit Alkohol und Aether gewaschene Bisulfitverbindung mit Kalilauge, extrahirt mit warmem Aether und destillirt den Extrakt im Vakuum (Baeyer, Henrich, *B.* 28, 652). — Flüssig. Siedep.: 130—131° bei 60 mm; 100—101° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,9323 bei 20°; $[\alpha]_D$ = +22,89°. Siedep.: 221—222°: spec. Gew. = 0,936; n_D = 1,4846 (Wallach, *B.* 28, 1965). Verbindet sich mit HBr und mit NH_3O. Beim Behandeln mit Natrium, in ätherischer Lösung, entsteht Links-Menthol. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Aceton und 3-Methylhexandisäure. Beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure, wie auch beim Erhitzen mit Wasser auf 250°, entstehen Aceton und Methylcyclohexanon(3). Beim Kochen mit Ammoniumformiat entstehen 3-Aminomethylcyclohexan und die Base $(C_7H_{13})_2NH$. Mit Brom (+ Eisessig), unter Kühlung, entsteht Pulegondibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$, das, beim Kochen mit Natrium (und Holzgeist), Pulegensäure $C_{10}H_{16}O_2$ liefert. Bei der Reduktion mit (1 Mol.) Natrium (+ Alkohol) entsteht bei 105°, bei 14 mm, siedendes Pulegol $C_{10}H_{18}O$ (Tiemann, Schmidt, *B.* 29, 914). Liefert, mit Isoamylnitrit und konc. HCl, Bisnitrosopulegon und Diisonitrosomethylcyclohexanon. — $C_{10}H_{16}O.HCl$. *D.* Man giefst 10 ccm Pulegon, unter Kühlung, in 400 ccm Eisessigchlorwasserstoff und giefst, nach ¼ Stunde, auf Eis (B., H.). — Grofse Krystalle (ans Ligroïn). Schmelzp.: 24—25°. — $C_{10}H_{16}O.HBr$. *D.* Man leitet trocknes Bromwasserstoffgas in eine Lösung von Pulegon in Ligroïn. — Wetzsteinartige Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 40,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Für eine alkoholische Lösung (von 20%) ist $[\alpha]_D$ = —33,88°. Beim Erwärmen der ätherischen Lösung mit Ag_2O wird Pulegon regenerirt, beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub entsteht Menthon $C_{10}H_{18}O$.

Nitrosopulegon $C_{10}H_{15}NO_2$. a. α-Derivat $C_{10}H_{15}(NO)O$. *B.* Beim Versetzen, bei 0°, eines Gemisches aus 2 g Oleum Pulgii, 2 ccm Ligroïn und 1 ccm Isoamylnitrit mit ganz wenig konc. HCl (Baeyer, Henrich). — Feine Nadeln. Sehr unbeständig.

b. Isonitrosopulegon $CH_3.CH\langle{}^{C(N.OH).CO}_{CH_2\quad -CH_2}\rangle C:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Stehen von, mit Aether übergossenem und mit 5—10 Tropfen NH_3 versetztem, Bisnitrosopulegon (5 g) (Baeyer, Prentice, *B.* 29, 1081). Man verdunstet die mit verd. H_2SO_4 gewaschene, ätherische Lösung. — Strohgelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Zersetzt sich bei 122—127°. Leicht löslich in Ligroïn und in kaltem Wasser.

Oxim $C_{10}H_{16}N_2O_2 + H_2O = C_{10}H_{15}(N.OH)NO + H_2O$. Lange Nadeln (Baeyer, Prentice). Schwer löslich in Alkohol u. s. w.

Bisnitrosopulegon $C_{20}H_{30}N_2O_4$ =  . *B.* Entsteht, neben Diisonitrosopulegon, beim Eintragen, unter Kühlung, von 10 Tropfen konc. HCl in ein Gemisch aus 50 g Pulegon, 50 g Ligroïn und 25 g Isoamylnitrit (BAEYER, PRENTICE, *B.* 29, 1080). Man wäscht das, nach 10 Minuten abfiltrirte, Produkt mit Ligroïn und dann mit wenig $CHCl_3$. — Feine Nadeln. Unlöslich in Alkohol und $CHCl_3$. Wird, durch Alkalien, in Isonitrosopulegon verwandelt. Mit HCl-Gas (+ Aether) entstehen Pulegonbisnitrosylsäure und, bei 124—125° schmelzendes, 2-Chlorpulegon (?).

Pulegonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{16}N_2O_3 = CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}CH(N_2HO_2).CO\\CH_2 —— CH_2\end{matrix}\right\rangle C:C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben 2-Chlorpulegon (?), aus Bisnitrosopulegon und (7 Thln.) bei 0° mit HCl-Gas gesättigtem Aether (BAEYER, PRENTICE, *B.* 29, 1082). — Nadeln (aus kochendem Ligroïn). Schmelzp.: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Wasser und kaltem Ligroïn.

Pulegonamin $C_{10}H_{19}NO = C_{10}H_{18}O.NH$. *B.* Man erwärmt 1 Thl. Pulegonoximhydrat (s. u.) mit 2 Thln. konc. HJ bis zum Eintritt der Reaktion und lässt dann stehen (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* 262, 13). Man verdünnt mit Wasser, entfärbt durch $Na_2S_2O_3$ und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether. Man übersättigt dann mit Natron und schüttelt wieder mit Aether. — Bernsteingelbes Oel. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit konc. Kalilauge, in NH_3 und Pulegon. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 117°.

Methylpulegonamin $C_{11}H_{21}NO = C_{10}H_{18}O.N.CH_3$. *B.* Aus Pulegonamin und CH_3J (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* 262, 16). — $(C_{11}H_{21}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, prismatische Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Pulegonaminphenylthioharnstoff $C_{17}H_{24}N_2SO = NH(C_6H_5).CS.N.C_{10}H_{18}O$. *B.* Aus Pulegonamin und Phenylsenföl (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* 262, 15). — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 198°.

Benzoylpulegonamin $C_{17}H_{23}NO_2 = C_{10}H_{18}O.N.C_7H_5O$. Glänzende, federige Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 100,5—101° (B., PL.). Schwer löslich in Aether und Benzol, leicht in Alkohol.

Pulegonsemicarbazid $C_{11}H_{19}N_3O = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172° (BAEYER, HENRICH, *B.* 28, 653).

Pulegonoxim $C_{10}H_{17}NO = (CH_3)_2.C:C\left\langle\begin{matrix}C(N.OH).CH_2\\CH_2 —— CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$. a. α-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem β-Derivat, aus, durch Oxydation von Isopulegol mit (1 Mol.) CrO_3 (+ Eisessig) dargestelltem, Isopulegon und NH_3O (WALLACH, *A.* 277, 160; 289, 347; TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 915). Man trennt die beiden Oxime durch Destillation mit Wasserdampf. — Schmelzp.: 120—121°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Bei der Reduktion mit Alkohol und Natrium entsteht Pulegonamin $C_{10}H_{19}N$. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter, alkoholischer Schwefelsäure, in NH_3O, Aceton und Methylcyclohexanon (3).

b. β-Derivat. *B.* Siehe das α-Derivat (TIEMANN, SCHMIDT). — Schmelzp.: 134°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Pulegonoximhydrat $C_{10}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{18}O:N.OH$. *B.* Ein Gemenge von 20 Thln. Pulegon, 12 Thln. $NH_3O.HCl$, 10 Thln. Alkohol (von 90%), 30 Thln. Aether und (2 Mol.) Soda wird 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* 262, 6; vgl. BARBIER, *B.* 25 [2] 110). Man verdunstet die filtrirte Lösung, wäscht den Rückstand mit Aether und krystallisirt ihn aus Aether um. — Lange, dünne, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 157° (B., PL.); 147° (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 915). Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Für eine 18procentige, alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D = -83,44°$. Wird von konc. HJ zu Pulegonamin $C_{10}H_{19}NO$ reducirt. Bei der Reduktion mit Zinkstaub (und Eisessig) wird Pulegon zurückgebildet (WALLACH, *A.* 289, 349). — $C_{10}H_{19}NO_2.HCl$. Fällt, beim Einleiten von HCl, in eine Lösung von Pulegonoxim in Eisessig + Aether in kurzen, trimetrischen (FOCK, *A.* 262, 10) Prismen nieder. Schmilzt bei 117—118°, unter Gasentwickelung. Für eine 10procentige, alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D = -32,43°$.

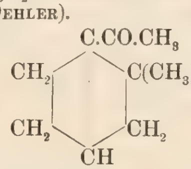
Acetat $C_{12}H_{21}NO_3 = C_{10}H_{18}O.N.OC_2H_3O$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 149° (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* 262, 11). Schmelzp.: 149°.

Benzoat $C_{17}H_{23}NO_3 = C_{10}H_{18}O.N.OC_7H_5O$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmilzt bei 137 bis 138°, unter Gasentwickelung (B., PL.).

24. Oel von ***Pulegium micranthum Cl.*** Wird durch Destillation der in den Steppen des südlichen Russland wachsenden Pflanze erhalten. Enthält einen flüssigen Körper $C_{10}H_{16}O$, der bei 227° siedet; spec. Gew. = 0,932 bei 17° (BUTLEROW, *J.* 1854, 594). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Absorbirt an der Luft Sauerstoff. Verschluckt Salzsäuregas, ohne eine feste Verbindung zu bilden. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäuregemisch, Essigsäure. Auf schmelzendes Kali getropft, erzeugt es Essig- und Valeriansäure. Mit Chlorkalk bildet es Chloroform.

25. ***Terpenon*** $CH_3.C\langle{}^{CO.CH_2}_{CH.CH_2}\rangle CH.C_3H_7 = CH_2:C\langle{}^{CO.CH_2}_{CH_2.CH_2}\rangle CH.C_3H_7$. *B.* Man schüttelt ½ Stunde, bei 0°, Bisnitrosotetrahydrocarvon mit Aether-Chlorwasserstoff, versetzt, nach 1 Stunde, mit Eis, und schüttelt mit Natronlauge. Das im Aether verbleibende Keton kocht man ½ Stunde mit Eisessig und Natriumacetat, und dann ½ Stunde lang mit Natronlauge (BAEYER, OEHLER, *B.* 29, 35). — Riecht kümmelähnlich. Siedep.: 233—235° (kor.).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}N_3O_2$. Prismen und Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 222—223° (BAEYER, OEHLER).

26. ***Thujon, Tanaceton***  . *V.* Im ätherischen Oel des Rainfarns (Tanacetum vulgare) (BRUYLANTS, *B.* 11, 450), im Wermuthöl, Salbeiöl (SEMMLER, *B.* 25, 3343). Im Thuja-Oele (dargestellt aus den im März gesammelten Zweigspitzen von Thuja occidentalis) (JAHNS, *Archiv d. Pharm.* 221, 748; WALLACH, *A.* 272, 101; 286, 91). Im ätherischen Oele aus Artemisia Barrelieni (SCHIMMEL). — *D.* Man schüttelt 200 ccm Rainfarnöl mit 200 ccm einer gesättigten $NaHSO_3$-Lösung, 75 ccm Wasser und 300 ccm Alkohol. Nach 2 Wochen saugt man die ausgeschiedenen Krystalle ab und zerlegt dieselben durch Destillation mit Sodalösung. — Oel. Siedep.: 203° (S., *B.* 27, 895); 84,5° bei 13 mm. Spec. Gew. = 0,9126 bei 20°. Für eine 1 dm dicke Schicht ist $[\alpha]_D = +68°$ (S., *B.* 27, 897; WALLACH, *B.* 28, 1965). Mol. Brechungsvermögen = 44,54. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen auf 280° entsteht Carvotanaceton $C_{10}H_{16}O$. Beim Behandeln mit Brom + Ligroïn entsteht Tribromthujon. Mit Brom und Natronlauge entstehen eine Säure $C_{10}H_{16}O_4$, $CHBr_3$ und Tanacetogensäure $C_9H_{14}O_2$. $KMnO_4$ oxydirt zu α- und β-Tanacetketocarbonsäure $C_{10}H_{16}O_3$. Giebt, beim Behandeln mit Jod, P_2O_5 oder Schwefelphosphor, Cymol. Mit PCl_5 entstehen die Verbindungen $C_{10}H_{16}Cl_2$, $C_{10}H_{15}Cl$ und Cymol. Beim Kochen mit $FeCl_3$ und verd. Essigsäure entsteht Carvakrol. Mit Alkohol und Natrium entsteht Tanacetylalkohol $C_{10}H_{18}O$; mit ameisensaurem Ammoniak: Tanacetylamin $C_{10}H_{19}N$. Liefert, mit Isoamylformiat (+ Natrium), Oxymethylenthujon. — $C_{10}H_{15}.NaSO_4$ (?). Perlmutterglänzende Schüppchen (BR.). Unlöslich in Aether und Benzol.

Oxim $C_{10}H_{16}:N.OH$. a. α-Derivat. Centimeterlange Prismen. Schmelzp.: 54—55° (WALLACH). Siedep.: 135—136° bei 20 mm (SEMMLER). Rechtsdrehend. Wird von Natrium (+ Alkohol) zu Tanacetylamin $C_{10}H_{17}.NH_2$ reducirt. Liefert, beim Kochen mit Alkohol und Natrium, 2-Amino-1,4-Methylpropylbenzol $C_{10}H_{13}.NH_2$. Wird durch PCl_5 und darauf folgendes Behandeln mit Wasser in Isothujonoxim umgewandelt. Beim Behandeln mit Vitriolöl entsteht γ-Thujonoxim. Beim Behandeln mit $ZnCl_2$ entsteht Carvakrylamin.

b. β-Derivat, Isothujonoxim. *B.* Man trägt PCl_3 in eine Lösung von α-Thujonoxim in $CHCl_3$ ein und schüttelt das Produkt mit Wasser (WALLACH, *A.* 277, 159; 286, 94). — Grofse, monokline (SOMMERFELD, *A.* 286, 94) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied vom α-Derivat).

c. γ-Derivat. *B.* Bei vorsichtigem Eintragen von 10 g des α-Derivates in 20 ccm Vitriolöl bei höchstens 55° (W., *A.* 286, 95). Man giefst in Wasser und neutralisirt mit Natron. Entsteht auch aus Isothujon (s. u.) und NH_3O (W., *A.* 286, 103). — Lange Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 119—120°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Inaktiv. Schwer löslich in Ligroïn, reichlich in Wasser.

Tribromthujon $C_{10}H_{13}Br_3O = CH_3.CH\langle{}^{CO.CH_2}_{CBr:CBr}\rangle CBr.C_3H_7$ (?). *B.* Beim Eintragen von 5 ccm Brom in ein Gemisch aus 5 g Thujon und 30 ccm Ligroïn (WALLACH, *A.* 275,

179; 286, 100). — Grofse, monokline Prismen (aus Essigäther). Schmilzt bei 121—122°, unter Zersetzung. Kaum löslich in kaltem Alkohol. Liefert, mit Natriummethylat, den Aether $C_{10}H_{12}BrO_2.CH_3$.

Verbindung $C_{11}H_{15}BrO_2 = CH_3.C\langle{}^{C(OH).CH}_{CBr:C(OCH_3)}\rangle C.C_3H_7$ (?). *B.* Beim Eintragen von 10 g Tribromthujon in die Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm Holzgeist (Wallach, *A.* 286, 110). Man kocht 3 Stunden lang, verjagt dann den Holzgeist, destillirt den Rückstand mit Wasserdampf und fällt den abgekühlten Rückstand durch H_2SO_4. — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 156—157°. Sublimirt nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether; löslich in Natronlauge.

Methyläther $C_{12}H_{17}BrO_2 = C_{10}H_{11}Br(OCH_3)_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{11}H_{15}BrO_2$ (s. o.) mit Natriummethylat und CH_3J (Wallach). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzpunkt: 42—43°.

Acetat $C_{13}H_{17}BrO_3 = CH_3O.C_{10}H_{11}Br.O.C_2H_3O$. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{10}H_{15}BrO_2$ mit Essigsäureanhydrid (W.). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 63—64°.

Verbindung $C_{12}H_{17}BrO_2 = OH.C_{10}H_{11}Br.OC_2H_5$. *B.* Aus 10 g Tribromthujon und 5 g Natrium, gelöst in 100 ccm absol. Alkohol (Wallach, *A.* 286, 113). — Schmelzp.: 144—145°.

27. ***Isothujon.*** *B.* Bei 9stündigem Kochen von 25 g Thujon mit 75 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. Wasser) (Wallach, *A.* 286, 101). — Flüssig. Siedepunkt: 230—231°; spec. Gew. = 0,9285 bei 20°; n_D = 1,48227. Wird von Natrium + Alkohol in den Alkohol $C_{10}H_{20}O$ übergeführt. Liefert mit NH_3O γ-Thujonoxim.

Semicarbazon $C_{11}H_{19}N_3O = C_{10}H_{16}:N.NH.CO.NH_2$. α-Derivat. Schmilzt bei 208 bis 209°, unter Zersetzung (Wallach, *B.* 28, 1958).

β-Derivat. Schmelzp.: 184—185° (Wallach).

Mit Campher $C_{10}H_{16}O$ sind ferner isomer Aniscampher (s. Bd. II, S. 852), Caryophyllin und Urson (s. indifferente Stoffe).

2. Methylcampher $C_{11}H_{18}O = C_8H_{14}\langle{}^{CH.CH_3}_{CO}$. *B.* Aus Methylcamphocarbonsäureester und alkoholischem Kali bei 130° (Minguin, *thèse*, 45). — Krystalle. Schmelzp.: 38°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht nach Campher. Für die Lösung von 1,66 in 10 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D$ = 27,65°.

Oxymethylenmenthon $C_{11}H_{18}O_2 = C_8H_{16}\langle{}^{C:CH.OH}_{CO}$. *B.* Man tröpfelt 39 g Isoamylformiat in ein abgekühltes Gemisch aus 150 g absol. Aether, 7,6 g Natriumdraht und 51 g Menthon (Bishop, Claisen, Sinclair, *A.* 281, 395). Man schüttelt schliefslich mit $^1/_4$ l Eiswasser, hebt die wässrige Schicht ab, wäscht sie mit Aether und fällt sie durch verd. Essigsäure. — Flüssig. Siedep.: 250—252° (i. D.); 121° bei 12,5 mm. Spec. Gew. = 1,002 bei 15°. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ zunächst intensiv rothviolett gefärbt. Leicht löslich in Natronlauge; beim Kochen damit erfolgt Spaltung in Menthon und Ameisensäure.

Acetat $C_{13}H_{20}O_3 = C_2H_3O_2.C_{11}H_{17}O$. Flüssig. Siedep.: 160—162° bei 12,5 mm (B., Cl., S.).

Benzoat $C_{18}H_{22}O_3 = C_7H_5O_2.C_{11}H_{17}O$. Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 75—76° (B., Cl., S.).

Oxymethylenthujon $C_{11}H_{16}O_2 = C_{10}H_{14}O:CH.OH$. *B.* Aus Thujon und Isoamylformiat, gelöst in Aether, und Natrium (Wallach, *B.* 28, 33). — Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann erst gegen 40°. Siedep.: 115—118° bei 16 mm.

Cyanmethylcampher $C_{12}H_{17}NO = C_8H_{14}\langle{}^{C(CH_3).CN}_{CO}$. *B.* Beim Kochen von Cyancampher mit CH_3J und (1 Mol.) Kalilauge (Haller, *B.* 24 [2] 733). — Siedep.: 170—180° bei 36 mm.

3. Campher $C_{12}H_{20}O$.

1. ***Aethylcampher*** $C_3H_7.C\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH(C_2H_5).CO}\rangle C.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Natriumcampher mit Aethyljodid (Baubigny, *Z.* 1866, 409). — Flüssig. Siedep.: 226—229° (Baubigny, *Z.* 1868, 298). Spec. Gew. = 0,946 bei 22°. Rechtsdrehend. Molekularbrechungsvermögen = 89,4 (Kanonnikow, *J. pr.* [2] 31, 352; Brühl, *B.* 24, 3707). Riecht nach

Campher. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Sehr beständig. Wird von Essigsäureanhydrid bei 230° nicht angegriffen.

Cyanäthylcampher $C_{13}H_{19}NO = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C(CN).C_2H_5\\CO\end{matrix}\right.$. *B.* Wie Cyanmethylcampher (HALLER, *B.* 24 [2] 733). — Siedep.: 163—165° bei 21 mm.

2. ***Matikocampher.*** *V.* Im Matikoöl, das aus den Blättern von Piper angustifolium *R.* gewonnen wird (KÜGLER, *B.* 16, 2841). — Hexagonale Krystalle. Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Wird von koncentrirter Salzsäure erst intensiv violett, dann blau und schliefslich grün gefärbt.

4. Campher $C_{13}H_{22}O$.

Cyanpropylcampher $C_{14}H_{21}NO = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C(CN).C_3H_7\\CO\end{matrix}\right.$. Schmelzp.: 46°; Siedep.: 140—150° bei 20 mm (HALLER).

5. Campherarten $C_{15}H_{26}O$.

1. ***Isoamylcampher*** $C_{10}H_{15}(C_5H_{11})O$. *D.* Aus Natriumcampher und Isoamyljodid (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 299). — Flüssig. Siedep.: 277,5° (kor.) bei 736 mm.

2. ***Caryophyllenhydrat.*** *B.* Man erwärmt 12 Stunden lang auf dem Wasserbade, 25 g Caryophyllen $C_{15}H_{26}$ mit einem Gemisch aus 1000 g Eisessig, 25 g Vitriolöl und 40 g H_2O (WALLACH, *A.* 271, 288). Man destillirt im Dampfstrome und fängt das später übergehende, im Kältegemisch erstarrende, Oel auf. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°; Siedep.: 287—289°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Inaktiv. Liefert, mit P_2O_5, Cloven $C_{15}H_{24}$.

Chlorid $C_{15}H_{25}Cl$. *B.* Aus Caryophyllenhydyrat und PCl_5 (WALLACH, *A.* 271, 289). — Schmelzp.: 63°; Siedep.: 293—294°.

Bromid $C_{15}H_{25}Br$. Schmelzp.: 61—62° (W.).

Jodid $C_{15}H_{25}J$. Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 61° (W). Liefert, mit Natrium, den Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{50}$.

Nitrat $C_{15}H_{25}NO_3$. *B.* Man tröpfelt rauch. HNO_3 in eine abgekühlte, gesättigte, alkoholische Lösung von Caryophyllenhydrat und lässt einige Stunden stehen (W., *A.* 271, 291). — Prismen. Schmelzp.: 96°.

Caryophyllenacetat $C_{17}H_{28}O_2 = C_{15}H_{25}O.C_2H_3O$. Krystalle (WALLACH, TUTTLE, *A.* 279, 393).

Caryophyllenalkoholurethan $C_{22}H_{31}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{15}H_{25}$. Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 136—137° (WALLACH, TUTTLE).

Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{50}$. *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von Caryophyllenjodid $C_{15}H_{25}J$, gelöst in absol. Aether, mit Natrium (WALLACH, *A.* 271, 293; WALLACH, TUTTLE, *A.* 279, 393). — Grofse Prismen (erst aus Essigester, dann aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Beständig gegen Oxydationsmittel.

3. ***Cederncampher.*** *V.* Ist, neben Cedren $C_{15}H_{24}$, im Cedernöl enthalten, das durch Destillation des Holzes von Juniperus virginiana mit Wasser erhalten wird (WALTER, *A.* 39, 247; 48, 35). Bei der Destillation des Oels geht zunächst Cedren über. — Glänzende, krystallinische Masse. Schmelzp.: 74°; Siedep.: 282°. Dampfdichte = 8,4 (ber. = 7,7). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. Zerfällt mit P_2O_5 in Wasser und Cedren.

4. ***Champacol, Guajol.*** *V.* Im Champacaholz; im Guajakholz; daraus durch Destilliren mit Wasserdampf (WALLACH, TUTTLE, *A.* 279, 395) gewonnen. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 91°; Siedep.: 288°. Färbt sich, beim Schmelzen mit P_2O_5, tiefroth. Mit $ZnCl_2$ entsteht $C_{15}H_{24}$.

5. ***Cubebencampher.*** *V.* Ist, neben Cubeben $C_{15}H_{24}$, in Cubebenöl enthalten, das durch Destillation alter Cubeben (Früchte von Piper Cubeba) mit Wasser erhalten wird (BLANCHETT, SELL, *A.* 6, 294; WINCKLER, *A.* 3, 203). Frische Cubeben enthalten keinen Cubebencampher (SCHMIDT, *Z.* 1870, 190). — Rhombische Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 68,7—70° (W.); 65° (S.); 67° (SCHAER, WYSS, *J.* 1875, 497). Siedep.: 148° (S.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn. Linksdrehend. Zerfällt, beim Erhitzen für sich auf 200—250° und auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure, in Wasser und Cubeben $C_{15}H_{24}$ (SCHMIDT, *B.* 10, 189).

6. ***Ledumcampher.*** *V.* In den Blättern des Sumpfporsches (Ledum palustre) (Rizza, *Ж.* 19, 318; vgl. Iwanow, *J.* 1879, 909; Trapp, *B.* 8, 542; Hjelt, Collan, *B.* 15, 2501; Hjelt, *B.* 28, 3089). — *D.* Man destillirt die Pflanze mit Wasser, kühlt das überdestillirte Oel im Kältegemisch ab, presst die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt sie aus Alkohol um. — Sublimirt sehr leicht in langen, feinen Nadeln. Schmelzpunkt: 104—105°; Siedep.: 282—283°; 100 Thle. der Lösung in Alkohol halten bei 17,5° 10,4 Thle.; für die Lösung in Alkohol ist, bei c = 10, $[\alpha]_D$ = 7,98° (H.). Giftig. Beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 (oder mit Benzoylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid) entsteht Leden. Mit verd. HNO_3 entsteht wenig Oxalsäure. Wird von $KMnO_4$ nicht verändert.

7. ***Patchoulicampher.*** *V.* Ist, neben einem Oele, im Patchouliöle enthalten, das durch Destillation der Blätter von Pogostemon Patchouli (Indien) gewonnen wird (Gal, *Z.* 1869, 220; Montgolfier, *Bl.* 28, 414). — Hexagonale Prismen. Schmelzp.: 54—55° (G.); 59° (M.); Siedep.: 206°; spec. Gew. = 1,051 bei 4,5° (G.). Linksdrehend; in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D$ = —124,5° + 21.e (wo e die Menge des Lösungsmittels in 1 ccm Lösung bedeutet (M.). Zerfällt sehr leicht, schon beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung oder beim Uebergiefsen mit Essigsäureanhydrid, in Wasser und Patchoulen $C_{15}H_{24}$.

D. Campherarten $C_nH_{2n-12}O$ bis $C_nH_{2n-16}O$.

Die Campherarten $C_nH_{2n-14}O$ entstehen aus Natriumcampher und (aromatischen) Aldehyden. $C_{10}H_{15}NaO + CHO.C_6H_5 = NaOH + C_{10}H_{14}O:CH.C_6H_5$.

1. Benzalcampher $C_{17}H_{20}O = C_8H_{14}\langle{}^{C:CH.C_6H_5}_{CO}$. *B.* Man löst 15 g Natrium in einem Gemisch aus 150 g Campher und 400 g Toluol, lässt erkalten, giefst das Flüssige ab, wäscht den Rückstand mit etwas Benzol und fügt dann 100 g Toluol, vermischt mit 105 g Benzaldehyd, hinzu (Haller, *B.* 24 [2] 732). — Schmelzp.: 95—96°. Aus d-oder l-Campher entsteht ein d- oder l-Benzalcampher; durch Vermischen beider resultirt inaktiver Benzalcampher, welcher bei 78° schmilzt. Wird von Natriumamalgam zu Benzylcampher reducirt.

2. Benzylcampher $C_{17}H_{22}O = C_8H_{14}\langle{}^{CH.CH_2.C_6H_5}_{CO}$. *B.* Aus Campher und Natriumbenzylat bei 220°; aus Natriumcampher und Benzylchlorid; aus Benzalcampher mit Natriumamalgam (Haller, *B.* 24 [2] 731). — Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 220—225° bei 70 mm.

Oxim $C_{17}H_{23}NO = C_{17}H_{22}:N.OH$. Prismen. Schmelzp.: 127—128° (H.).

Cyanbenzylcampher $C_{18}H_{21}NO = C_8H_{14}\langle{}^{C(CN).CH_2.C_6H_5}_{CO}$. *B.* Aus Cyancampher, Benzylchlorid und (1 Mol.) Kalilauge (Haller, *B.* 24 [2] 733). — Schmelzp.: 58—59°.

Cyan-o-Nitrobenzylcampher $C_{18}H_{20}N_2O_3 = C_8H_{14}\langle{}^{C(CN).CH_2.C_6H_4(NO_2)}_{CO}$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 104—105° (Haller).

3. Cuminalcampher $C_{20}H_{26}O = C_8H_{14}\langle{}^{C:CH.C_6H_4.C_3H_7}_{CO}$. *B.* Wie Benzalcampher (Haller, *B.* 24 [2] 732). — Lange Prismen. Schmelzp.: 62°; Siedep.: 230—237° bei 20 mm.

4. Cuminylcampher $C_{20}H_{28}O = C_8H_{14}\langle{}^{CH.CH_2.C_6H_4.C_3H_7}_{CO}$. *B.* Durch Behandeln von Cuminalcampher mit Natriumamalgam (Haller, *B.* 24 [2] 732). — Siedep.: 225—230 bei 28 mm.

5. Cinnamylcampher $C_{19}H_{22}O = C_8H_{14}\langle{}^{C:CH.CH:CH.C_6H_5}_{CO}$. *B.* Wie Benzalcampher (Haller, *B.* 24 [2] 732). — Siedep.: 280—290° bei 50 mm.

XII. Kohlenwasserstoffe $(C_5H_8)_x$.

A. Terpene $C_{10}H_{16}$.

Literatur: Fr. Heusler. Die Terpene. Braunschweig 1896.

Diese im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Kohlenwasserstoffe können, ebenso wie die Campherarten, als Additionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe betrachtet werden. Das Terpentinöl und viele seiner Isomeren gehen durch Oxydation, schon beim Erhitzen mit Jod, in Cymol $C_{10}H_{14}$ über, und bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern viele Terpene p-Toluylsäure und Terephtalsäure.

Eigenthümlich für die Terpene ist ihre Fähigkeit, sich direkt mit Haloïdsäuren (mit 1—2 Mol. HCl u. s. w.) zu verbinden. Auch mit Wasser verbinden sie sich direkt. Mit reinem Wasser in Berührung, gehen die Terpene nur sehr langsam in Hydrate über; rascher erfolgt die Vereinigung, wenn man dem Gemenge Alkohol und etwas Salpetersäure zusetzt. Eine fernere Eigenthümlickeit der Terpene ist die grofse Leichtigkeit, mit der sie sich polymerisiren. Dies geschieht schon beim Erhitzen der Terpene für sich in zugeschmolzenen Röhren, rascher aber beim Schütteln mit Vitriolöl. Noch wirksamer ist Fluorbor; 1 Thl. Fluorbor vermag sofort 160 Thle. Terpentinöl, unter starker Erhitzung, in über 300° siedende polymere Modifikationen umzuwandeln (Berthelot, *A. ch.* [3] 38, 41). Viel langsamer wirken Chlorzink, $CaCl_2$, organische Säuren u. s. w. Beim Erhitzen auf 250—270° entsteht aus sehr vielen Terpenen zunächst Dipentin $C_{10}H_{16}$. Wie sich aus der Bestimmung der Dampfdichte ergiebt, kommen den polymeren Modifikationen die Formeln $C_{15}H_{24}$ und $C_{20}H_{32}$ zu. Neben der polymeren Umwandlung erfolgt aber meist nebenbei auch eine molekulare Umwandlung; so erhält man beim Schütteln von Terpentinöl (Siedep.: 160°) mit Schwefelsäure das isomere feste Camphen. Auch bei ihrer Vereinigung mit Haloïdsäuren wandeln sich Terpene in isomere Formen um. Zerlegt man nämlich diese Verbindungen in vorsichtiger Weise, etwa durch mäfsiges Erhitzen mit Seife oder mit Natriumbenzoat, so scheidet sich — wenigstens aus allen festen Hydrochloriden $C_{10}H_{16}.HCl$ — ein fester Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Camphen genannt, aus. Dieses Camphen verbindet sich, nach Art der Terpene, mit HCl; aus dieser Verbindung mit Seife u. s. w. abgeschieden, wird es aber mit allen ursprünglichen Eigenschaften wiedererhalten. Ein Zerfallen der Terpene in isomere Kohlenwasserstoffe mit niederem Molekulargewicht ist bis jetzt nicht beobachtet worden. Nur Kautschuk und Guttapercha, zwei mit den Terpenen verwandte Körper, liefern bei der trockenen Destillation Isopren C_5H_8. Chlor und Brom wirken auf Terpene substituirend oder wasserstoffentziehend. Trägt man eine am Platinöhr befindliche Perle von $SbCl_3$ in ein Reagenzglas ein, auf dessen Boden eine Spur Terpentinöl (Citronen-, Bergamott-, Rosmarinöl) ausgegossen ist, so färbt sich die Perle gelb und dann roth (empfindliche und charakteristische Reaktion, welche die Camphene nicht zeigen) (Riban, *A. ch.* [5] 6, 38).

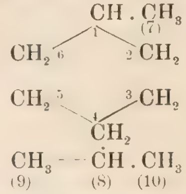
Terpene finden sich in den verschiedensten Pflanzenarten, am meisten in verschiedenen Coniferen, namentlich in den Gattungen Pinus, Picea, Abies. Das flüchtige Oel aus diesen Bäumen besteht ausschliefslich aus Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$. Dieselbe Zusammensetzung haben die ätherischen Oele, welche durch Destillation der Früchte vieler Citrusarten mit Wasser erhalten werden. In einer Reihe anderer Oele kommen Terpene gemengt mit anderen, namentlich mit sauerstoffhaltigen, Körpern vor.

Die Terpene lassen sich eintheilen in Terpene $C_{10}H_{16}$ (Pinen, Camphen, Terpinolen, Sylvestren, Terpinen, Phellandren, Limonen, Dipentin), Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$, Diterpene $C_{20}H_{32}$ und Polyterpene $(C_{10}H_{16})_x$ (Wallach, *A.* 227, 300; vgl. Tilden, *B.* 12, 1133; *J.* 1878, 979; Gladstone, *J.* 1872, 814). Die Sesquiterpene sieden bei 249—260°; spec. Gew. = 0,904—0,927; sie sind in Alkohol wenig löslich und bilden mit HCl nur wenig einer Verbindung $C_{15}H_{24}.2HCl$. — Die Diterpene $C_{20}H_{32}$ sieden bei 315°; sie sind sehr zähe; spec. Gew. = 0,939; unlöslich in Alkohol; verbinden sich kaum mit HCl.

Nomenklatur der Terpene und Campherarten. Baeyer (*B.* 27, 436) bezeichnet die Stammsubstanz dieser Körper, das Hexahydrocymol, als Terpan. Dann ist Tetrahydrocymol = Terpen, Menthol = Terpenol u. s. w.

Das Dihydrocamphen erhält den Namen Camphan, dann ist Borneol = Camphanol, Campher = Camphanon u. s. w.

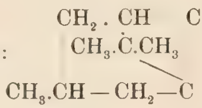
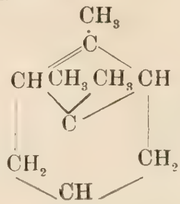
Die doppelte Bindung bezeichnet BAEYER durch Δ. $\Delta^1(^7)$ bedeutet eine doppelte Bindung zwischen dem 1. Ringkohlenstoff und dem Seitenkettenkohlenstoff 7



WAGNER (Ж. 26, 336) schlägt vor: Hexahydrocymol — Menthan, Tetrahydrocymol — Menthen und Dihydrocymol — Menthadiën zu nennen.

I. Terpene $C_{10}H_{16}$.

1. ***Pinen.*** Siedet bei 160°, spec. Gew. = 0,86. Verbindet sich mit einem Molekül HCl; liefert mit NOCl ein bei 129° schmelzendes Nitrosoderivat (TILDEN, *B.* 12, 1133; *J.* 1878, 979). Bildet Terpinhydrat $C_{10}H_{20}O_2.H_2O$. Liefert mit Brom ein bei 169—170° schmelzendes Dibromid. Wandelt sich, durch Erhitzen auf 250—270°, in Dipentin $C_{10}H_{16}$ um. Auch durch Säuren erfolgt diese Umwandlung; daher liefern manche pinenhaltige Oele mit HCl auch ein Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. Aus der gleichen Ursache erklärt sich, warum isomere Terpene (mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol) ein und dasselbe Terpinhydrat liefern. Nimmt direkt 2 Mol. HClO auf.

Konstitution:  (WAGNER, Ж. 28, 85) =  (BAEYER, *B.* 29, 13).

Terpertinöl (Terebenten). Das Terpentinöl wird durch Destillation von Terpentin mit Wasser gewonnen. Hierbei verflüchtigt sich das Terebenten, während Harz (Colophonium) zurückbleibt. Je nach der Abstammung unterscheidet man verschiedene Sorten Terpentinöl, die sich besonders durch ihr Drehungsvermögen unterscheiden.

Französisches Terpentinöl wird (bei Bordeaux) aus Pinus maritima bereitet. Es ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -43{,}4°$. Siedep.: 155°; spec. Gew. = 0,8749 bei 0°; Ausdehnungscoëfficient von 0 — 20° = 0,000 96; Refraktionscoëfficient n_A = 1,464 496 — 0,0006.T; Molekularrefraktion = 71,67 (KANONNIKOW, *Dissertation*, Kasan, 1880, 101).

Deutsches Terpentinöl (aus dem Terpentin von Pinus sylvestris *L.*, P. abies *L.*, P. nigra *Link*, P. rotundata *Link* gewonnen), englisches (richtiger amerikanisches) Terpentinöl (in Nordamerika) (aus Pinus taeda *L.* und aus P. australis *Mich.* dargestellt) sind rechtsdrehend. Liefert mit Brom, Alkohol und Aether ein flüssiges Bromid (WALLACH, *A.* 227, 282). — Das schottische Terpentinöl (aus Fichten bereitet) besteht zu $^1/_3$ aus einem rechtsdrehenden (+ 18,48°) Terpen (Siedep.: 156—159°) und zu $^2/_3$ aus einem linksdrehenden (— 4°) Terpen (Siedep.: 171°) (TILDEN, *B.* 11, 151).

Russisches Terpentinöl wird aus P. sylvestris und P. Ledebourii dargestellt. Es besteht zum gröfseren Theil aus d-Pinen, Sylvestren, Dipentin (WALLACH, *A.* 230, 245) und aufserdem Cymol (TILDEN, *J.* 1878; 389; vgl. FLAWITZKY, Ж. 10, 307). Beim Stehen mit Alkohol und verdünnter Salpetersäure giebt es krystallisirtes Terpinhydrat.

Nach FLAWITZKY (*B.* 20, 1956) siedet das Terpen aus russischem Terpentinöl bei 155,5—156,5° (kor.); spec. Gew. = 0,8764 bei 0°/4°; 0,8600 bei 20°/4°; $[\alpha]_D = +32{,}0°$ bei 20°; Molekularbrechungsvermögen = 71,24.

Das Terpentinöl aus dem Harz von Pinus abies besteht nach KURILOW (Ж. 21, 362) hauptsächlich aus einem inaktiven Terpen und etwas Linksisoterpen. Das inaktive Terpen siedet bei 157° (kor.) bei 760 mm und besitzt das spec. Gew. 0,8750 bei 0°/4°; 0,8589 bei 20°/4°. Brechungskoëfficient für die Natriumlinie n_D = 1,469 73. Specif. Brechungsvermögen = 71,48°.

Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. Schmelzp.: 126,5° (K.).

Links-Isoterpen. Siedep.: 176,7° (kor.) bei 772 mm (KURILOW). Spec. Gew. = 0,8676 bei 0°/4°; 0,8527 bei 20°/4°. $[\alpha]_D = -47{,}5°$. Brechungskoëfficient für die Natriumlinie = 1,480 26. — **Hydrochlorid** $C_{10}H_{16}.2HCl$. Schmelzp.: 48,50° (K.).

Das Terpentinöl aus den Nadeln von Pinus cembra *L.* besteht nach FLAWITZKY (*Ж.* 21, 368), neben einem Terpen mit dem Drehungswinkel $[\alpha]_D = +29,1^0$, aus einem Rechtsterpen vom Siedep.: 156° (kor.) bei 743,5 mm und vom spec. Gew. = 0,8746 bei 0°/4°; 0,8585 bei 20°/4°. $[\alpha]_D = +45,04^0$. Der Brechungskoëfficient für die Natriumlinie = 1,469 29.

Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. Schmelzp.: 125° (FL.); spec. Gew. = 0,8496. Drehungswinkel und Brechungscoëfficienten: FL., *Ж.* 21, 370. — **Bromid** $C_{10}H_{16}Br_2$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,5943 bei 4°/0°; 1,5725 bei 20°/4°. $[\alpha]_D = +30,5^0$. Brechungskoëfficient für die Natriumlinie = 1,547 50. — **Hydrat** $C_{10}H_{16} + H_2O$. Krystalle. Siedet oberhalb 210° (FL.). Rechtsdrehend.

Schwedisches Terpentinöl, aus Pinus sylvestris dargestellt, hat die gleiche Zusammensetzung wie das russische (ATTERBERG, *B.* 10, 1203; WALLACH, *A.* 230, 240).

Venetianisches Terpentinöl wird aus dem Terpentin von Larix europaea *Dec.* abgeschieden.

Terpene (Pinen), von den Eigenschaften des Terpentinöls, finden sich im Fichtennadelöl, Wachholderbeeröl, Macisöl, Salveiöl, Citronenöl (WALLACH, *A.* 227, 287) u. s. w.

Mit Rechts-Pinen (Australen) sind wahrscheinlich identisch die Terpene aus Wermuthöl und dem Minzöle (von Mentha viridis). Mit Links-Terpen (Terebenthen) sind wahrscheinlich identisch die Terpene aus Thymianöl und Anisöl (BRÜHL, *B.* 21, 156). Das Weihrauchöl hält l-Pinen (WALLACH, *A.* 252, 101), ebenso das Salbeiöl und Macisöl (WALLACH).

Bildung. Pinen entsteht bei der Destillation von Copal, Weihrauch und Colophonium (WALLACH, RHEINDORFF, *A.* 271, 308).

Darstellung. Um reines Terebenten darzustellen, wäscht man das käufliche, meist säurehaltige (Ameisensäure, Essigsäure u. s. w.) Oel mit Soda und unterwirft es dann einer fraktionnirten Destillation, unter gewöhnlichem Druck (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 12).

Das Terebenten (aus französischem Terpentinöl) siedet bei 156°; spec. Gew. bei t° = 0,8767 — 0,000 082 13. t — 0,000 000 10. t² (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 17). Siedep.: 156,1° bei 766,3 mm; spec. Gew. = 0,742 15 bei 156,1°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 94), Linksdrehend; $[\alpha]_D = -40,3^0$. FLAWITZKY beobachtete an einem französischen Terpentinöl den Siedep.: 155°; spec. Gew. = 0,8749 bei 0°, = 0,8587 bei 20°; $[\alpha]_D = -43,4^0$. Brechungsvermögen: BRÜHL, *B.* 25, 153; vgl. GLADSTONE, *Soc.* 49, 613, 623. Bei zweistündigem Erhitzen von Terpentinöl auf 300° wandelt es sich in Isoterebenten um. Terpentinöl, durch ein glühendes Rohr geleitet, zerfällt in Benzol, Toluol, m-Xylol, Naphtalin, Anthracen, Methylanthracen und Phenanthren (SCHULTZ, *B.* 10, 114). Operirt man bei kaum sichtbarer Rothgluth, so zerfällt das Terpentinöl wesentlich in Wasserstoff, Isopren C_5H_8, Cymol, neben m-Xylol, Toluol und wenig Benzol. Gleichzeitig wandelt sich ein Theil des Terpentinöls in Terpilen um. Steigert man die Hitze, so entsteht mehr Benzol und daneben aromatische Kohlenwasserstoffe (TILDEN, *Soc.* 45, 411). — Terpentinöl absorbirt Sauerstoff aus der Luft und verharzt zum Theil; gleichzeitig entstehen Säuren. Die Absorption des Sauerstoffes erfolgt, rascher an der Sonne, als im Dunkeln (HOUZEAU, *J.* 1860, 54). Am raschesten absorbiren russisches und schwedisches Terpentinöl Sauerstoff (KINGZETT, *Soc.* 38, 51) unter Bildung von Ozon (SCHÖNBEIN, *J.* 1851, 298; 1853, 55, 57; vgl. dagegen BERTHELOT, *J.* 1859, 1859; HOUZEAU, *J.* 1860, 54). Nach PAPASOGLI (*J.* 1876, 400) wird der Sauerstoff, beim Absorbiren durch Terpentinöl, nicht ozonisirt; gleichzeitig mit dem Sauerstoff wird auch der Stickstoff der Luft absorbirt. Wie KINGZETT (*J.* 1876, 402) gefunden hat, bilden sich bei der Oxydation von Terpentinöl, in Gegenwart von Wasser, durch Luft Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd und die Körper $C_{10}H_{14}O$ (Oel, mit Wasserdämpfen flüchtig), $C_{10}H_{14}O_2$, $C_{10}H_{16}O_3$ (Pech, bitter schmeckend, in Wasser löslich) (*Proc. chem. soc.* Nr. 135, 51). Das sauerstoffhaltige Terpentinöl verliert seine oxydirenden Eigenschaften durch Kochen. Bringt man Terpentinöl in, über Wasser befindlichen, Sauerstoff an die Sonne, so entsteht Pinolhydrat. Bleibt sauerstoffhaltiges Terpentinöl längere Zeit stehen, so scheidet sich ein Harz aus, das beim Destilliren mit Schwefelsäure ein flüchtiges Oel $C_{20}H_{32}O_5$ (?) übergehen lässt, während aus dem Rückstande eine krystallisirte, farblose Säure $C_{20}H_{80}O_2$ ausgezogen werden kann (KUBERTH, *J.* 1854, 589). Bei längerem Stehen von Terpentinöl mit Luft bildet sich ein aldehydartiger Körper, welcher dem Oele durch Natriumdisulfit entzogen werden kann. Dieser Aldehyd ist ölig, nicht flüchtig, fast unlöslich in Wasser, reducirt lebhaft ammoniakalische Silberlösung und giebt mit Anilin eine krystallinische Verbindung $C_{10}H_{16}O_2.N(C_6H_5)$ (?) (SCHIFF, *B.* 16, 2012). Sauerstoffhaltiges Terpentinöl, längere Zeit mit Natrium in Berührung, scheidet ein Salz ab, aus welchem durch verdünnte Salpetersäure eine in dunkelrothen Nadeln krystallisirende, bei 97° schmelzende Säure abgeschieden werden kann (PAPASOGLI, *J.* 1876, 400). Unterwirft man ein Gemenge von Terpentinöl, Alkohol und

wässeriger Schwefelsäure der Elektrolyse, so entstehen Terpenhydrat, Cymol, Terpin und zwei Säuren, von denen die eine ein in Alkohol schwer lösliches, krystallinisches Calciumsalz liefert; das Calciumsalz der anderen Säure ist in Alkohol leicht löslich. Die erstere Säure liefert ein Bleisalz $Pb.C_{12}H_{22}SO_4$, das (aus Wasser) in kleinen Nadeln krystallisirt (Renard, *J.* 1880, 448). Digerirt man Terpentinöl mit Bleiglätte, an der Luft, so entsteht Terebentinsäure $C_9H_{14}O_5$. Bei der Oxydation von $KMnO_4$-Lösung (entsprechend 1 Mol. Sauerstoff), unter Kühlung, entstehen α-Pinonsäure $C_{10}H_{16}O_3$, Pinononsäure $C_9H_{14}O_3$ und Nopinsäure. Bei der Oxydation mit Chamäleonlösung (von 1 %) bei 0° entstehen zwei Pinenglykole $C_{10}H_{16}(OH)_2$ und ein Keton $C_{10}H_{16}O_2$ (Wagner, *Ж.* 26, 349). Salpetersäure wirkt lebhaft oxydirend auf Terpentinöl ein; mit rauchender Salpetersäure, oder noch besser mit Salpeterschwefelsäure übergossen, entzündet sich das Terpentinöl. Verdünnte Salpetersäure wirkt ruhiger ein und erzeugt Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, eine Säure $C_5H_6O_2$, Dimethylfumarsäure $C_6H_8O_4$ (Roser, *B.* 15, 293), Oxalsäure, p-Toluylsäure, Terephtalsäure, Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$, Terechrysinsäure $C_6H_8O_5$ und Nitrobenzol. Aus Terpentinöl, Aethylnitrit und HCl entstehen Pinennitrosochlorid, Cymol und Pinol $C_{10}H_{16}O$. Mit CrO_2Cl_2 in Berührung, entzündet sich Terpentinöl. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Terebinsäure, Terpenylsäure, etwas Terephtalsäure (Fittig, Krafft, *A.* 208, 74) und Terpilonsäure $C_9H_{14}O_6$. Terpentinöl verbindet sich direkt mit (2 Mol.) unterchloriger Säure. Beim Destilliren von Terpentinöl mit Chlorkalk wird Chloroform gebildet (Chautard, *J.* 1851, 501). Chlor, in Terpentinöl geleitet, erzeugt eine klebrige Verbindung $C_{10}H_{12}Cl_4$ (spec. Gew. = 1,360 bei 15°) (Deville, *A.* 37, 190). Terpentinöl absorbirt bei —15° zwei Atome Chlor, ohne HCl zu entwickeln. Beim Destilliren zerfällt die Verbindung $C_{10}H_{16}.Cl_2$ in Cymol und HCl. Zinkstaub wirkt bei 100° heftig auf die Verbindung $C_{10}H_{16}.Cl_2$ ein und liefert HCl, Cymol und Diterebenten (Naudin, *Bl.* 37, 111). Bei anhaltendem Erhitzen von Terpentinöl mit Chlorjod, zuletzt auf 300°, entstehen CCl_4, C_2Cl_6 und Perchlorbenzol (Ruoff). Bei der Einwirkung von Brom auf Terpentinöl wird Cymol gebildet (Oppenheim, *B.* 5, 628). Verbindet sich mit 2 At. Brom, aber beim Eintropfen eines Gemisches von Pinen und CCl_4 in abgekühltes (und mit CCl_4 verdünntes) Brom auch mit 4 At. Brom (Tilden, *Soc.* 69, 1009). Mit überschüssigem Brom liefert Terpentinöl das Derivat $C_{10}H_{12}Br_4$ (Deville). Erhitzt man Terpentinöl mit Jod auf 230—250°, so wird nur wenig Cymol (Kekulé, *B.* 6, 437) gebildet, dafür treten aber auf: m-Xylol, wenig p-Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, ein Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ (Siedep.: 189—193°) und Polyterpene $(C_{10}H_{16})_x$, d. h. also dieselben Zersetzungsprodukte, welche auch beim Erhitzen von Campher mit $ZnCl_2$ erhalten werden. Wahrscheinlich entstehen alle diese Körper durch Zersetzung des vorher gebildeten Cymols (Preis, Raymann, *B.* 12, 219; vgl. Armstrong, *B.* 12, 1757). Beim Erhitzen mit Jodphosphonium auf 300° liefert Terpentinöl den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ (Siedep.: 160°) (Baeyer, *A.* 155, 276). Liefert beim Erhitzen mit HJ (spec. Gew. = 2,02) auf 280°: $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 165°), $C_{10}H_{20}$ (Siedep.: 170—175°), $C_{10}H_{22}$ (Siedep.: 155—162°) und C_5H_{12} (Siedep.: 40°) (Berthelot, *J.* 1869, 332). Beim Erhitzen von Terpentinöl mit Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) und etwas Phosphor auf 275° entstehen: $C_{10}H_{20}$ (wahrscheinlich in zwei Modifikationen), sowie wenig Toluol und Isoxylol (oder Hexahydrotoluol und Hexahydroisoxylol) (Orlow, *Ж.* 15, 44). Terpentinöl, mit Vitriolöl geschüttelt, wandelt sich in Camphen und Terpilen um; daneben entstehen Cymol, Colophen und ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$. Erhitzt man Terpentinöl mit verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O) auf 80°, so entsteht nur Terpilen (Armstrong, Tilden, *B.* 12, 1754). Durch Vermischen von 1 Thl. Terpentinöl mit 20 Thln. Vitriolöl entsteht, neben anderen Körpern, eine Säure $C_{20}H_{32}.H_2SO_4$, die, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150°, Borneolschwefelsäure $C_{10}H_{18}SO_4$ liefert (Bouchardat, Lafont, *J.* 1887, 722). Bei mehrwöchentlichem Stehen von Terpentinöl mit krystallisirter Ameisensäure entsteht Terpilenformiat $CHO_2.C_{10}H_{17}$, neben wenig Terpinformiat und etwas linksdrehendes Diterpilen $C_{20}H_{32}$. Erhitzt man Terpentinöl mit krystallisirter Ameisensäure auf 100°, so entsteht fast nur inaktives Diterpilen (Lafont, *A. ch.* [6] 15, 179). Beim Vermischen der Eisessiglösungen von 12 Thln. linksdrehendem Terpentinöl und 8,8 Thln. CrO_3 entsteht ein linksdrehendes Terpilen, ein bei 174—178° siedendes, linksdrehendes Terpen, das sich ganz wie Citronenöl verhält, und etwas Cymol (Bouchardat, Lafont, *Bl.* 45, 167). Bleibt 1 Vol. (französisches) Terpentinöl mit 3 Vol. Eisessig 6 Monate lang stehen, so geht ein Theil des Terpentinöls in Limonen (?) über, und daneben entstehen drei Acetate $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. Verhalten von Terebenten gegen wässrige Ameisensäure und Essigsäure: Bouchardat, Oliviero, *Bl.* [3] 9, 364. Beim Schütteln von Pinen mit Eisessig und ZnC_2 entstehen: l-Limonen, Pinenhydrochlorid, l-Terpineolacetat und l-Campher (Ertschikowsky, *Ж.* 28, 132). Beim Vermischen mit (1/2 Thl.) Trichloressigsäure entsteht ein Ester des l-Borneols; mit mehr Trichloressigsäure wird hauptsächlich die Carvenverbindung $C_{10}H_{16}.2C_2HCl_3O_2$ gebildet (Reychler,

Bl. [3] 15, 368). Durch Erhitzen von Terpentinöl mit Benzoësäure auf 150° entstehen Camphen, Terpilen und Camphenolbenzoate $C_7H_5O_2.C_{10}H_{17}$ (BOUCHARDAT, LAFONT, *B.* 24 [2] 904). Beim Erhitzen von Terpentinöl mit Diäthylsulfat auf 120° wird Cymol erzeugt, wie es scheint, unter vorheriger Bildung eines Additionsproduktes von Cymol an Diäthylsulfat $C_{10}H_{14}.(C_2H_5)_2SO_4$, das, bei weiterem Erhitzen, Cymol abgiebt (BRUÈRE, *J.* 1880, 444). — Terpentinöl ist ein gutes Lösungsmittel für Harze und dient daher ganz allgemein zur Darstellung von Lacken und Firnissen; man benutzt es als Verdünnungsmittel in der Malerei. In der Medizin wird es als äufserliches und innerliches Mittel verwendet; man gebraucht es auch als Desinfektionsmittel, weil es Fäulniss und Gährungen hemmt. — Verbindung $(C_{10}H_{16})_2.HgCl_2$: MAUMENÉ, *J.* 1881, 355.

Verbindung $C_{20}H_{33}ClO$. *B.* Man zerlegt die Verbindung $C_{10}H_{16}.2CrO_2Cl_2$ durch Wasser, reducirt die gebildete Chromsäure durch SO_2 und destillirt im Dampfstrome (HENDERSON, SMITH, *Soc.* 55, 47). — Goldgelbes Oel. Spec. Gew. = 1,013 66 bei 15°. Zerfällt, bei der Destillation im Vakuum, unter Bildung von $C_{20}H_{31}Cl$.

Verbindung $C_{20}H_{31}Cl$. *B.* Beim Destilliren der Verbindung $C_{20}H_{33}ClO$ im Vakuum (HENDERSON, SMITH). $C_{20}H_{33}ClO = C_{20}H_{31}Cl + H_2O$. — Siedet im Vakuum bei 180 bis 185°; spec. Gew. = 0,974 07 bei 15°.

Verbindung $C_{10}H_{16}.2CrO_2Cl_2$. Bräunlicher Niederschlag, erhalten durch Vermischen der Lösungen von Pinen und CrO_2Cl_2 in CS_2 (HENDERSON, SMITH, *Soc.* 55, 45). Zersetzt sich an der Luft. Verliert bei 80—90° 1 Mol. HCl. Wasser scheidet die Verbindung $C_{20}H_{33}ClO$ ab.

Pikrat $C_{10}H_{16}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *B.* Beim Kochen von 10 Thln. Terpentinöl (Pinen) mit 1 Thl. Pikrinsäure (LEXTREIT, *Bl.* 46, 117; TILDEN, FORSTER, *Soc.* 63, 1388). — Strohgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Beim Erhitzen für sich destillirt Camphen über. Wird von HCl nicht verändert. Alkoholisches NH_3 erzeugt, in der Hitze, Pikramid $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$ und inaktives Borneol. Kaltes (alkoholisches) Kali (aber nicht Natron oder Baryt) erzeugt ein Kalisalz. Beim Kochen mit Alkalien entsteht Borneol.

Pinenkaliumpikrat $C_{10}H_{16} + K.C_6H_2N_3O_7$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Pinenpikrat mit KOH, gelöst in Alkohol (TILDEN, FORSTER). — Rothe, bronzeglänzende Nadeln. Giebt an Alkohol alles Kali ab. Zerfällt bei 150° in Camphen und Kaliumpikrat.

Limonen, Dipentin und Camphen verbinden sich nicht mit Pikrinsäure.

Inaktives Pinen. *B.* Beim Erhitzen von 10 g Pinennitrosylchlorid mit 30 ccm Anilin und 80 ccm Alkohol (WALLACH, *A.* 258, 344). — Flüssig. Siedep.: 155—156°; spec. Gew. = 0,858 bei 20°; Brechungsexponent n_D = 1,465 53 bei 21°.

cis-Terpinhydrat, Menthandiol $C_{10}H_{22}O_3 = CH_3.C(OH)\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.C(CH_3)_2.OH + H_2O = (CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CH_2.CH_2.OH$ (?). *B.* Bildet sich, wenn Terpentinöl längere Zeit mit Wasser in Berührung bleibt; rascher erfolgt die Bildung, wenn man ein Gemisch von Terpentinöl, Alkohol und Salpetersäure stehen lässt (WIGGERS, *A.* 57, 247). Beim Stehen von Terpendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ mit wässrigem Alkohol (FLAWITZKY, *B.* 12, 2358). Bei 5tägigem Stehen, unter Umschütteln, von (1 Thl.) festem Terpineol mit (100 Thln.) Schwefelsäure (von 5%) und wenig Benzol (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 28, 1781). Bei mehrtägigem Schütteln von (1 Thl.) l- oder d Linalool, von Geraniol, oder leichter von Pinen mit (20 Thln.) Schwefelsäure (von 5%) (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 28, 2137). — *D.* Man lässt, anfangs unter häufigem Umschütteln, ein Gemisch von 8 Thln. Terpentinöl, 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25—1,3) und 1 Thl. Alkohol (von 80%) stehen (WIGGERS). — 4 l Terpentinöl, 3 l Alkohol (von 85%) und 1 Thl. gewöhnlicher Salpetersäure bleiben 1—1½ Monate stehen (DEVILLE, *A.* 71, 348). — Man lässt zunächst zwei Tage lang ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), 1 Vol. Holzgeist und 2½ Vol. Terpentinöl im Kolben stehen, dann giefst man es in eine Schale und versetzt es, alle zwei Tage, mit kleinen Mengen Holzgeist (TILDEN, *J.* 1878, 638). — Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an Terpinhydrat hängt ab von der Natur des Terpentinöls. Amerikanisches und französisches Terpentinöl liefern leicht Terpin, die Terpene vom Siedep.: 176° aber keins. — Grofse, monokline Säulen (RAMMELSBERG, *A.* 52, 391). Schmilzt, unter Wasserverlust, bei 116—117°; bei weiterem Erhitzen destillirt wasserfreies Terpin über, das bei 102—105° schmilzt und bei 258° (kor.) siedet (WALLACH, *A.* 230, 248). Mol.-Verbrennungswärme = 1449,1 Cal. und von $C_{10}H_{20}O_2$ = 1454,4 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 18, 402). Molekularbrechungsvermögen von $C_{10}H_{20}O_2$ = 81,0 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Löst sich in 200 Thln. kaltem und in 22 Thln. kochendem Wasser (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 268); 100 Thle. Alkohol von 85% lösen bei 10° 14,49 Thle. (DEVILLE). Unlöslich in Ligroïn. Terpinhydrat verliert, beim Stehen über

Schwefelsäure, H_2O und hinterlässt wasserfreies Terpin $C_{10}H_{20}O_2$. Das wasserfreie Terpin zieht sehr begierig Wasser an und geht wieder in das Hydrat über. Zerfällt, beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 7 Vol. H_2O), in Wasser und Terpinen; mit einer stärkeren Säure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) entstehen daneben Terpinolen $C_{10}H_{16}$, Terpineol $C_{10}H_{18}O$ und etwas Cineol $C_{10}H_{18}O$. Beim Kochen mit verd. Phosphorsäure (oder mit Eisessig) entsteht wesentlich Terpineol. Wird durch $^1/_2$stündiges Erhitzen mit 2 Thln. $KHSO_4$ auf 190—200° in Terpineol umgewandelt, das, bei weiterem Erhitzen mit $KHSO_4$, ganz in Dipentin übergeht (WALLACH, *A.* 230. 253). Beim Behandeln mit P_2O_5 liefert das Terpin Tereben und Colophen. Von verdünnter Salpetersäure wird Terpin zu Terebinsäure, p-Toluylsäure und Terephtalsäure oxydirt; mit Chromsäure entstehen Essigsäure und Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$. Terpin liefert, beim Behandeln mit Salzsäuregas oder mit PCl_5, Dipentindihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ und ebenso mit HBr oder PBr_3 das Dipentinderivat $C_{10}H_{16}.2HBr$ und mit $HJ: C_{10}H_{16}.2HJ$. Es erklärt sich dies daraus, dass Terpinhydrat von HBr u. s. w. zunächst in Dipentin umgewandelt wird. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 100° entsteht ein Jodür $C_{10}H_{19}J$ (BOUCHARDAT, LAFONT, *J.* 1888, 905) und bei 210° ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$. Bei 100° entstehen noch ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ und Diterpen $C_{20}H_{32}$ (Siedep.: 320—330°; spec. Gew. = 0,9521 bei 0°) (BERKENHEIM, *B.* 25, 696). 10 g gepulvertes Terpinhydrat lösen sich langsam in 20 ccm farbloser, koncentrirter Salpetersäure zu einer rosenrothen Flüssigkeit, aus welcher sich, bei gelindem Erwärmen, ein öliger Salpetersäureester abscheidet (WALLACH, *A.* 239, 19). Bei der Einwirkung eines Gemisches gleicher Theile Vitriolöl und Wasser und auch beim Behandeln mit kalter Salpetersäure oder Phosphorsäure entsteht Terpenylen $C_{10}H_{16}$. Beim Erwärmen von wasserfreiem Terpin mit Brom auf 50° entsteht ein Gemenge der Bromide $C_{10}H_{16}Br_2$ (OPPENHEIM, *B.* 5, 95) und $C_{10}H_{15}Br_3$. Das Bromid $C_{10}H_{16}Br_2$ zerfällt leicht (durch Behandeln mit Anilin oder durch Destillation) in Cymol (BARBIER, *Bl.* 17, 17). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert das Bromid $C_{10}H_{16}Br_2$ Terephtalsäure (OPPENHEIM, *B.* 5, 627). Beim Ueberleiten von Terpin über Natronkalk bei 400° soll eine Säure $C_8H_{10}O_2$ (?) entstehen. Von Eisessig wird Terpinhydrat in Terpinylen $C_{10}H_{16}$ und Wasser zerlegt; mit Essigsäureanhydrid entsteht aber ein Terpinacetat.

Das Acetat desselben Terpins entsteht aus cis-Cineoldihydrobromid (Schmelzp.: 39°), Silberacetat und Eisessig bei 0° (BAEYER, *B.* 26, 2865). Man verseift das Acetat durch alkoholisches Kali. — Aus trans-Cineoldihydrobromid (Schmelzp.: 64°) entsteht, in gleicher Weise, ***trans-Terpin*** $C_{10}H_{20}O_2$, das krystallwasserfrei ist und bei 156—158° schmilzt (BAEYER). Es krystallisirt, aus Eisessig, in stark glänzenden, kurzen Prismen oder Tafeln. Siedep.: 263—265°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und Essigäther. Beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 entsteht Terpineol. Mit Eisessig-Bromwasserstoff entsteht ausschließlich trans-Cineoldihydrobromid.

Terpinacetat $C_{12}H_{22}O_3 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{19}O$. *D.* Durch Erhitzen von Terpin mit Essigsäureanhydrid auf 140° (OPPENHEIM, *A.* 129, 157). — Flüssig. Zersetzt sich beim Sieden unter gewöhnlichem Druck. Siedep.: 140—150° bei 20 mm Riecht nach Orangen. Wird von Wasser in Essigsäure und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ zerlegt.

Terpendioxydhydrat (?) $C_{10}H_{16}O_2.H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Luft in ein Gemenge von Terpentinöl und Wasser (KINGZETT, *Soc.* 38, 52). — Bleibt beim Verdunsten des Wassers als eine klebrige Masse zurück. Liefert bei der Destillation ein Oel und eine krystallinische Masse.

Terpenhydrochlorid, Pinenhydrochlorid, „künstlicher Campher“ $C_{10}H_{17}Cl$

$$= CH_3.C\left\langle\begin{array}{l}CH_2.CHCl\\CH_2.CH_2\end{array}\right\rangle C.CH(CH_3)_2 = CH_3.CH\left\langle\begin{array}{l}CH_2.CH\\ \quad/\\CH.CH_2\end{array}\right\rangle CCl.C_3H_7\ (?).$$

B. Beim Einleiten von trockem Salzsäuregas in (französisches oder amerikanisches) Terpentinöl für sich (TROMMSDORFF [1803]; OPPERMANN, P. 22, 199; DUMAS, *A.* 9. 56; vgl. BLANCHET, SELL, *A.* 6, 259), unter Abkühlung, oder nach dem Verdünnen mit Benzol oder CS_2 (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 40, 5, 31; TILDEN, *B.* 12, 1131; FLAWITZKY, *Ж.* 12, 57); leitet man HCl in ein Gemisch von Terpentinöl und absoluten Aether, so entsteht, neben dem Monohydrochlorid, auch noch Dihydrochlorid (FLAWITZKY). — Dem Campher ähnliche, sehr flüchtige Krystalle. Schmelzp.: 125°; Siedep.: 210° (TILDEN). Molekularbrechungsvermögen = 81,52 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Das Hydrochlorid aus rechtsdrehendem Terpentinöl ist inaktiv, jenes aus linksdrehendem ist linksdrehend $[\alpha]_D = -30,687°$ (PESCI, *G.* 18, 223), —26,3° (WALLACH, *A.* 252, 156). Riecht wie Campher. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Reagirt neutral. Wird von Wasser und Alkalien beim Kochen nicht angegriffen. Fällt nicht die Silberlösung. Wandelt sich bei 250° um in Camphenhydrochlorid (MARSH, GARDNER, *Soc.* 59, 730). Zersetzt sich, beim Erhitzen mit Wasser

auf 200°, in HCl und Tereben. Beim Erhitzen mit Seife oder Natriumbenzoat wird Camphen gebildet; ebenso beim Destilliren über HgO (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 152). Beim Ueberleiten über glühenden Kalk entstehen Camphen und Polyterpene $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$. Liefert, beim Behandeln mit Chlor, die Verbindung $C_{10}H_{16}Cl_2$, welche aus Alkohol krystallisirt und bei 107° schmilzt (PAPASOGLI, *B.* 10, 84). Beim Erhitzen mit HJ (spec. Gew. = 1,95) auf 200° entsteht Tetrahydroterpen $C_{10}H_{20}$. Beim Erhitzen mit Natrium entstehen Hydrocamphen $C_{10}H_{18}$ und flüssiges Hydrodicamphen $C_{20}H_{34}$ (MONTGOLFIER). LETTS (*B.* 13, 793) erhielt bei dieser Reaktion zwei Modifikationen des Hydrodicamphens und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{17}$ (Dampfdichte gef. = 137; H = 1), der krystallisirt, bei 94° schmilzt und bei 157—158° siedet. Mit Chlor bildet er die Verbindung $C_{10}H_{17}Cl$ und mit Brom den krystallisirten Körper $C_{10}H_{16}Br_2$.

Flüssiges Hydrochlorid $3C_{10}H_{16}.HCl = C_{10}H_{16}.2HCl + (C_{10}H_{16})_2.HCl$. Entsteht, nach BARBIER (*Bl.* 40, 323), beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von linksdrehendem Terpentinöl mit HCl. — Siedep.: 120° bei 45 mm; spec. Gew. = 1,016· $[\alpha]_D = -6,51°$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° entsteht daraus ein bei 157° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$, mit dem spec. Gew. = 0,8812 bei 0° und $[\alpha]_D = -19,9°$.

Aus linksdrehendem Terpentinöl und Salzsäuregas entsteht, aufser der festen Verbindung, noch die flüssige Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$, die bei 120° bei 40 mm siedet, mit dem spec. Gew. = 1,017 bei 0° und $[\alpha]_D = -29°$. Alkoholisches Kali spaltet daraus ein Terpen $C_{10}H_{16}$ ab vom Siedep.: 157°; spec. Gew. = 0,8815 bei 0°; $[\alpha]_D = -40°$ (BARBIER).

Terpenhypochlorit $C_{10}H_{18}Cl_2O_2 = C_{10}H_{16}(HClO)_2$. *D.* Durch Vermischen mit Terpentinöl mit einer verdünnten Lösung von unterchloriger Säure und Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Aether (WHEELER, *Z.* 1868, 170). — Gelblicher, neutraler Syrup. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt flüchtig. Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von $C_{10}H_{16}(HClO)_2$ mit Natrium scheint eine Säure $C_{10}H_{16}O_3$ zu entstehen. Mit Kali entstehen das Glykol $C_{10}H_{18}O_3$ und das Chlorhydrin $C_{10}H_{17}ClO_2$.

Terpenhydrobromid $C_{10}H_{17}Br = C_{10}H_{16}.HBr$. Gleicht dem Terpenhydrochlorid (DEVILLE, *A.* 37, 181). Schmelzp.: 90° (WALLACH, *A.* 239, 7; vgl. PAPASOGLI, *B.* 10, 84). Siedet nicht unzersetzt. Das Hydrobromid aus rechtsdrehendem Terpentinöl schmilzt bei 81° und ist inaktiv; jenes aus linksdrehendem Terpentinöl schmilzt bei 87° und ist linksdrehend; $[\alpha]_D = -27,80°$ (PESCI, *G.* 18, 223), $-24,6°$ (WALLACH, *A.* 252, 156).

1-Brom-$\Delta^{4,8}$-Terpan $C_{10}H_{17}Br = CH_3.CBr\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle C{:}C(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten, unter Kühlung, von HBr in das mit (1 Mol.) Zinkstaub versetzte Gemisch aus 20 g Bromterpandibromid $C_{10}H_{17}Br_3$, 100 ccm trockenem Aether und 20 ccm Alkohol (BAEYER, BLAU, *B.* 28, 229). — Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 34—35°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Nimmt direkt 2 At. Brom und 1 Mol. HBr auf. Wird durch NOCl blau gefärbt. Mit HBr + $NaNO_2$ entsteht ein Nitrosobromid, das blaue Krystalle bildet und bei 44° schmilzt.

Pinendibromid $C_{10}H_{16}Br_2$. *B.* Man trägt 40 ccm Brom in ein Gemisch aus 100 g Terpentinöl und 500 g CCl_4 ein, destillirt den Chlorkohlenstoff ab und versetzt den Rückstand vorsichtig mit alkoholischem Kali. Man kocht einige Stunden, verjagt dann den Alkohol, destillirt, aus dem Rückstande, die Kohlenwasserstoffe im Dampfstrome ab, löst den nicht flüchtigen Rückstand in gleichviel absol. Alkohol und kühlt stark ab (WALLACH, *A.* 264, 7). Beim Eintröpfeln, unter Kühlung, von HBrO in Pinen (WAGNER, GINZBERG, *B.* 29, 890). — Sechseckige Krystalle (aus Holzgeist + Aether). Schmelzp.: 169—170°. Sublimirt leicht, im Vakuum, ohne vorher zu schmelzen. Inaktiv. Sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Beim Erhitzen mit Anilin auf 180° entsteht Cymol.

Terpenhydrojodid $C_{10}H_{17}J = C_{10}H_{16}.HJ$. Flüssig (DEVILLE).

Nitrosoterpen, Nitrosopinen $C_{10}H_{15}NO = C_{10}H_{14}{:}N.OH$. *B.* Beim Erhitzen von 100 g Nitrosylchloridterpen $C_{10}H_{16}.NOCl$, gelöst in 300 ccm Alkohol (von 90%), mit 12 g Natrium (TILDEN, *J.* 1875, 391; WALLACH, *A.* 268, 198). — Nitrosoterpen, aus amerikanischem oder französischem Terpentinöl und aus dem Terpen von Juniperus communis dargestellt, krystallisirt monoklin (MASKELYNE, *J.* 1879, 396). Schmelzp.: 132°. Sublimirt wenig oberhalb dieser Temperatur. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in heifser Natronlauge. Sehr schwer löslich in Ligroïn. Löst sich unzersetzt in warmem Vitriolöl. Zerfällt, bei ½stündigem Kochen mit verd. HCl, in Carvakrol und Hydroxylamin (BAEYER, *B.* 28, 646). Wird von Schwefelammonium nicht reducirt, liefert aber mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, NH_3 und einen Kohlenwasserstoff. Mit Zinkstaub (+ Eisessig) entsteht eine Base $C_{10}H_{15}.NH_2$. Giebt mit Brom eine Verbindung

$C_{10}H_{15}NO.Br_2$ (?), die beim Erhitzen HBr entwickelt. Wird das Bromprodukt mit Anilin gekocht, die Masse mit angesäuertem Wasser und Aether geschüttelt, so geht in den Aether ein Harz über, aus dem durch Natriumamalgam eine Base $C_{10}H_{15}N$ (?) entsteht. Dieselbe giebt ein gelbes Platinsalz $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Beim Erhitzen mit Terpentinöl geht das Nitrosoterpen in eine polymere (?), wachsartige Modifikation über, die in Alkohol fast unlöslich ist. — $Na.C_{10}H_{14}NO$. Wird durch Fällen einer ätherischen Lösung von Nitrosoterpen mit $C_2H_5O.Na$ erhalten (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 2223).

Bromid $C_{10}H_{16}NOCl.Br_2$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Isonitrosylchloridterpen in $CHCl_3$ (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 18, 2223). — Krystallinisch. Schmelzp.: 130—131°.

Nitrosylchloridterpen, Pinen-Nitrosylchlorid $C_{10}H_{16}NOCl$ =

$C_3H_7.CH\langle{}^{CH_2.CH}_{CH.CHCl}\rangle C(NO).CH_3$ oder $(C_{10}H_{16}NOCl)_2$. *B.* Beim Einleiten von Nitrosylchlorid NOCl in Terpentinöl (BUNGE, Z. 1869, 579; TILDEN, *J.* 1875, 390; TILDEN, SHENSTONE, *J.* 1877, 427). — *D.* Man trägt allmählich je 3 ccm eines Gemisches aus Eisessig und roher HCl (von 33 %) in 6 ccm eines gut abgekühlten Gemenges von 14 Vol. Pinen, 20 Vol. Isoamylnitrit und 34 Vol. Eisessig, indem man vor jedem neuen Zusatz wartet, bis die blaue Färbung verschwindet. Die ausgefällten Krystalle löst man in $CHCl_3$ und fällt mit Holzgeist (WALLACH, *A.* 245, 252). Man tröpfelt 15 ccm rohe Salzsäure (von 33 %) in ein stark abgekühltes Gemisch aus 50 g Terpentinöl, 50 g Eisessig und 50 g Aethylnitrat (WALLACH, OTTO, *A.* 253, 251). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 102 bis 103°. Inaktiv. Wird von Diäthylamin oder alkoholischem Kali zerlegt unter Bildung von Nitrosoterpen; mit Piperidin entsteht aber ein Körper $C_{10}H_{16}(NO).N.C_5H_{10}$. Mit Anilin entstehen inaktives Pinen und Aminoazobenzol (W., *A.* 258, 343); mit Benzylamin: $C_{10}H_{16}(NO).N.C_7H_7$. Mit HCl-Gas (+ Aether) entsteht i-Hydrochlorcarvoxim; mit Aetherbromwasserstoff entsteht i-Hydrobromcarvoxim.

Pinennitrosylbromid $C_{10}H_{16}NOBr$. *D.* Man versetzt ein gut gekühltes Gemisch aus 15 ccm Terpentinöl, 20 ccm Isoamylnitrit und 20 ccm Aethylalkohol sehr allmählich mit einem Gemenge aus 7 ccm Bromwasserstoffsäure (von 60 %) und 10 ccm Alkohol (WALLACH, *A.* 245, 253). Die ausgeschiedene Verbindung wird in $CHCl_3$ gelöst und durch Holzgeist gefällt. — Gleicht dem Pinennitrosylchlorid. Schmilzt unter Zersetzung bei 91—92°.

Pinennitrolbenzylamin $C_{17}H_{24}N_2O = C_{10}H_{16}(NO).NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus d- oder l-Pinennitrosylchlorid, Benzylamin und Alkohol (WALLACH, *A.* 252, 130). — Rhombisch-hemiëdrische (HINTZE, *A.* 252, 131) Säulen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 122—123°. Inaktiv. — $C_{17}H_{24}N_2O.HCl$. Prismen (aus heifsem Wasser).

Nitroterpen $C_{10}H_{15}.NO_2$. *B.* Beim Schütteln von zwei Thln. Nitrosoterpen (dargestellt durch Eintragen der Lösung von 135 g KNO_2 in ein abgekühltes Gemisch aus 100 Thln. linksdrehendem Terpentinöl, 400 Thln. H_2O und 145 g Vitriolöl) mit 1 Thl. wässrigem NH_3 (spec. Gew. = 0,94) (PESCI, BETTELLI, *G.* 16, 339). Nach einigen Stunden verdünnt man das Gemisch mit Wasser, säuert mit verd. HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Dampfstrome destillirt, wobei zunächst Terpentinöl und dann Nitroterpen übergeht. — Nicht destillirbares Oel. Linksdrehend. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Aminoterpen reducirt.

Das Nitroterpen aus rechtsdrehendem (amerikanischem) Terpentinöl ist rechtsdrehend; spec. Gew. = 1,0499) (PESCI, *G.* 18, 221).

Hydroazocamphen $C_{10}H_{17}NO_2$. *B.* In der Mutterlauge von der Darstellung von Terpin (aus Terpentinöl, Alkohol und Salpetersäure) finden sich zwei Verbindungen $C_{10}H_{17}NO_2$ (TANRET, *J.* 1887, 1119). Dieselben entstehen auch beim Einleiten von NO_2 in flüssige Terpentinölhydrate (F.). Man wäscht jene Mutterlaugen mit Wasser und schüttelt sie dann mit schwacher Natronlauge. Die alkalische Lösung wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert und mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt. Man verdunstet die Chloroformlösung, krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um und trennt das Gemisch der beiden isomeren Körper durch Aether.

a. α-Derivat. Schmelzp.: 210°. Siedet, unter theilweiser Zersetzung, bei 283°. $[\alpha]_D = +69°$. Löslich bei 13° in 68 Thln. und bei 100° in 20 Thln. Wasser. Löslich in 6 Thln. Alkohol (von 90 %) und in 30 Thln. Aether. Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt. Durch Eisenfeile und verd. H_2SO_4 erfolgt Reduktion zu α-Dihydrocamphen $C_{10}H_{17}NO$. Mit angesäuerter Chamäleonlösung entstehen (auch aus β-Hydroazocamphen) Terpentinsäure $C_8H_{12}O_2$ u. a. Körper (TANRET, *B.* 21 [2] 237, 352). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 220° entsteht Dihydrocamphin. — $Ca(C_{10}H_{16}NO_2)_2 + 3H_2O$. Feine Krystalle.

b. *β*-Derivat. *B.* Siehe das *α*-Derivat (TANRET). Ist wahrscheinlich ein Gemenge von zwei isomeren Körpern. — Schmelzp.: 100—114°; Siedep.: 274°. Löslich bei 13° in 42 Thln. und bei 100° in 17 Thln. Wasser. Löslich in 2,5 Thln. Alkohol und in 13,7 Thln. Aether. $[\alpha]_D = +18,4°$. Verhält sich wie das *α*-Derivat.

Dihydrocamphin $C_{10}H_{17}NO$. a. *α*-Derivat. *B.* Durch Behandeln von *α*-Hydroazocamphen mit Eisenspänen und verd. H_2SO_4 (TANRET, *J.* 1887, 1121). — Spiefse. Schmelzp.: 190°. Siedet nicht unzersetzt gegen 300°. $[\alpha]_D = +50°$. Löst sich bei 13° in 12 Thln. Wasser. — $C_{10}H_{17}NO.HCl$. — $(C_{10}H_{17}NO)_2.6HCl.PtCl_4$. — $C_{10}H_{17}NO.HNO_3$. — $(C_{10}H_{17}NO)_2.H_2SO_4$. Wird durch Wasser zersetzt. $(C_{10}H_{17}NO)_2.HgCl_2$. Liefert mit Natronlauge einen krystallinischen Niederschlag $(C_{10}H_{17}NO)_2.HgO$, der in feinen Nadeln krystallisirt, bei 260° schmilzt und sich bei 13° in 70 Thln. und bei 100° in 30 Thln. Wasser löst.

b. *β*-Derivat. *B.* Durch Reduktion von (rohem) *β*-Hydroazocamphen (TANRET). — Tafeln. Schmelzp.: 67°; Siedep.: 290°. $[\alpha]_D = +27°$. Löst sich bei 13° in 10 Thln. Wasser; schwer löslich in heifsem Wasser.

c. *γ*-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem *β*-Derivat, bei der Reduktion von rohem *β*-Hydroazocamphen (TANRET). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 128°. $[\alpha]_D = +8°$. Löslich bei 13° in 40 Thln. und bei 100° in 30 Thln. Wasser.

2. ***d-Limonen, Hesperiden, Carven, Citren*** $(CH_3)_2.CH.C\left\langle{CH.CH_2 \atop CH:CH}\right\rangle CH.CH_3 = {CH_3 \atop CH_2}\!\!\!\gg C.CH\left\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH}\right\rangle C.CH_3$. a. d-Limonen. *V.* Im Pomeranzenschalenöl (WRIGHT, *J.* 1873, 369), Citronenöl, Bergamottöl (WALLACH), Kümmelöl (Carven) (SCHWEIZER, *A.* 40, 333; SAUER, GRÜNLING, *A.* 208, 75), Dillöl (NIETZKI, *J.* 1874, 819), Erigeronöl (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 2854), Fichtennadelöl (WALLACH). — Siedep.: 176,5° bei 753,7 mm; spec. Gew. = 0,853 bei 9,8°/4°; 0,713 25 bei 176,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 95). Citren siedet bei 168—168,5°; spec. Gew. = 0,8594 bei 9,9°/4°; 0,7283 bei 168°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 560). Spec. Gew. = 0,8464 bei 18° (BEILSTEIN, WIEGAND). Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 14,38% und t = 8° ist $[\alpha]_D = +106,8°$ (WALLACH, CONRADY, *A.* 252, 145). $[\alpha]_D = 120,47°$; Drehungsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln: KREMERS, *Am.* 17, 694. Molekularbrechungsvermögen = 45° (s. BRÜHL, *B.* 21, 151). Liefert kein Terpinhydrat. Mit NOCl entsteht ein bei 71° schmelzendes Nitrosoderivat (TILDEN, *B* 12, 1133; *J.* 1878, 979). Absorbirt direkt 1 Mol. trockenes Salzsäuregas; in Gegenwart eines feuchten Lösungsmittels entsteht aber Dipentindihydrochlorid. Durch Anilin (oder Natriumacetat) wird aus diesen Hydrochloriden Limonen regenerirt. Liefert mit Brom ein bei 104—105° schmelzendes Tetrabromid. Wandelt sich bei 250—270° in Dipentin um (WALLACH, *A.* 227, 301). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht wesentlich CO_2 und daneben etwas Essigsäure und wenig eines flüssigen Camphers $C_{10}H_{16}O$ (WRIGHT). Verhält sich gegen Chromsäuregemisch wie Terpentinöl (SAUER, GRÜNLING; vgl. ARNDT, *B.* 1, 204). Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Hesperinsäure $C_{20}H_{26}O_{17}.2H_2O$ (WRIGHT), aber keine p-Toluylsäure (TILDEN, *Soc.* 53, 880; 63, 293). Wird von Chamäleonlösung zu Limonetrit $C_{10}H_{16}(OH)_4$ und Oxyterpenylsäure oxydirt. Wird nicht durch HJ reducirt. Wird von Ameisensäure in Diterpilen $C_{20}H_{32}$ umgewandelt. Verbindet sich direkt mit (2 Mol.) Trichloressigsäure.

Verbindung mit Trichloressigsäure $C_{10}H_{16}.2C_2HCl_3O_2$. Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104° (REYCHLER, *Bl.* [3] 15, 367). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$.

b. Links-Limonen. *V.* Im Fichtennadelöle (von Pinus sylvestris, P. picea), neben Links-Pinen (WALLACH, *A.* 245, 222; 246, 222). — Siedep.: 175—176°; spec. Gew. = 0,846 bei 20°. Für eine 6,126 procentige alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D = -105°$. Molekularbrechungsvermögen = 45,23. Liefert ganz dieselben Derivate wie Rechts-Limonen, nur sind dieselben linksdrehend. Verbindet sich mit Rechts-Limonen zu Dipentin. Liefert ein Bromid $C_{10}H_{16}Br_4$, das ganz mit d-Limonentetrabromid übereinstimmt, nur linksdrehend ist; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 12,85%, t = 9° ist $[\alpha]_D = -73,45°$ (WALLACH, CONRADY, *A.* 252, 145). Auch das Nitrosylchlorid entspricht dem d-Limonennitrosylchlorid (für welches $[\alpha]_D = +304,05°$) und ist nur linksdrehend ($[\alpha]_D = -273,4°$).

Limonenhydrochlorid $C_{10}H_{17}Cl = (CH_3)_2.CCl.CH\left\langle{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH}\right\rangle C.CH_3$. *D.* Man leitet trockenes Salzsäuregas in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Vol. Limonen und 1 Vol. CS_2 (WALLACH, *A.* 270, 189). — Siedep.: 97—98° bei 11—12 mm; spec. Gew. = 0,982 bei 16°. $[\alpha]_D = +$ oder $-40°$ (je nachdem d- oder l-Limon benutzt wird). Verbindet

sich mit HCl zu Dipentindihydrochlorid. Nimmt direkt Brom auf. Liefert, mit Isoamylnitrit und HNO_3, die Verbindung $C_{10}H_{17}Cl.N_2O_4$. Verbindet sich mit NOCl.

Limonentetrabromid $C_{10}H_{16}.Br_4$. *D.* Man trägt in ein eiskaltes Gemisch von 1 Vol. Limonen, 4 Vol. Alkohol und 4 Vol. Aether 0,7 Vol. Brom tropfenweise ein und lässt das Gemisch in einer flachen Schale stehen. Nach einigen Stunden werden die abgeschiedenen Krystalle abfiltrirt, auf porösem Thon getrocknet, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Essigäther umkrystallisirt (Wallach, *A.* 227, 280; vgl. *A.* 225, 318). — Krystallisirt rhombisch-hemiëdrisch. Schmelzp.: 104—105°. Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 14,24%, t = 9° ist $[\alpha]_D = +73,27°$ (Wallach, Conrady, *A.* 252, 145). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Bromcarveoläthyläther $C_{10}H_{14}Br.OC_2H_5$. Beim Kochen mit Anilin entsteht etwas Cymol.

Hydrojodid $C_{10}H_{16}.HJ$ (?). Flüssig. Liefert mit AgCN eine kleine Menge eines Säurenitrils (Wright, *J.* 1873, 370).

Nitrosolimonen $C_{10}H_{15}NO$ s. S. 113.

Limonen-Nitrosylchlorid, Nitrosylchloridhesperiden, Isonitrosylchloridterpen $C_{10}H_{16}NOCl$. *B.* Beim Einleiten bei —10° von NOCl in ein Gemisch aus Limonen und Holzgeist (Tilden, Shenstone, *J.* 1877, 428). — *D.* In ein im Kältegemisch befindliches Gemenge aus 5 ccm Limonen, 7 ccm Isoamylnitrit (oder 11 ccm Aethylnitrit) und 12 ccm Eisessig, trägt man allmählich ein Gemisch aus 6 ccm roher Salzsäure und 6 ccm Eisessig ein. Man fügt schliefslich noch 5 ccm Alkohol hinzu und filtrirt. Der Niederschlag wird mit kaltem Alkohol gewaschen und je 1 Thl. desselben mit 3 Thln. kaltem $CHCl_3$ geschüttelt. Man filtrirt das gefällte β-Derivat ab und fällt aus dem Filtrate, durch genügend Holzgeist, das α-Derivat. Dieses wird getrocknet und 1/4 Stunde lang mit dem 2—3fachen Gewicht trockenen Aethers kalt digerirt, die filtrirte Lösung lässt man an der Luft verdunsten, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit kaltem Holzgeist und krystallisirt sie aus kaltem Aether um (Wallach, *A.* 252, 109; vgl. *A.* 245, 255). Das α-Derivat entsteht in grösserer Menge (W., *A.* 270, 174).

a. α-Derivat. Monokline (Hintze, *A.* 252, 111), wasserhelle, glasglänzende Krystalle. Schmelzp.: 103—104°. Löslich in 1 Thl. $CHCl_3$ und in 2 Thl. Aether. Das Derivat aus d-Limonen dreht ebenso stark nach rechts, wie jenes aus l-Limonen nach links. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist für das d-Derivat, bei p = 13,3%, t = 9,8° $[\alpha]_D = +313,4°$ und für das l-Derivat bei p = 0,993%, t = 9° $[\alpha]_D = -314,8°$. Wird von alkoholischem Kali glatt in Isonitrosoterpen (Carvoxim) übergeführt. Liefert mit Basen dieselben Produkte wie das β-Derivat, z. B. mit Piperidin die Base $C_{10}H_{16}.NO.N.C_5H_{10}$. Beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure entsteht Hydrochlorcarvoxim. Mit Aetherbromwasserstoff entsteht d-Hydrobromcarvoxim.

b. β-Derivat. *B.* Siehe oben (Wallach). Man löst das rohe β-Derivat, nach dem Trocknen, in dem 10fachen Gewicht $CHCl_3$ und fällt die Lösung mit Holzgeist. Der erhaltene Niederschlag wird mit dem dreifachen Gewichte Aether digerirt. Das Derivat aus l-Limonen schmilzt bei 100°, jenes aus d-Limonen bei 105—106°. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist für das d-Derivat, bei p = 5,34%, t = 10,5° $[\alpha]_D = +240,3°$ und für das l-Derivat bei p = 0,998%, t = 9,5° $[\alpha]_D = -242,2°$. Beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure entsteht d-Hydrochlorcarvoxim. — Hydrochlorid $C_{10}H_{16}NOCl + HCl$. *B.* Beim Eintragen einer essigsauren Lösung von Limonennitrosylchlorid in, mit Salzsäuregas, gesättigten Eisessig (Wallach). — Krystalle. Schmelzp.: 113—114°. Verliert, beim Erwärmen mit Holzgeist, die Salzsäure.

Benzoylderivat $C_{17}H_{20}ClNO_2 = C_{10}H_{15}NOCl.C_7H_5O$. *B.* Aus α- oder β-Limonennitrosylchlorid, vertheilt in absol. Aether, und (1 Mol.) Benzoylchlorid (Wallach, *A.* 270, 176). — Rhombische Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 109—110°. Schwer löslich in Aether, leicht in Essigäther. Das Benzoylderivat aus d-Limonennitrosylchlorid ist rechtsdrehend ($[\alpha]_D = +101,75°$), für jenes aus l-Limonennytrosylchlorid ist $[\alpha]_D = -101,84°$. Durch Vermischen äquivalenter Mengen bei den Verbindungen entsteht ein inaktives Dipentinderivat, das bei 90° schmilzt.

Mit Limonennitrosylchlorid isomer ist **Carvoximhydrochlorid** (s. S. 113). Man erhält es durch Einleiten von Salzsäuregas in Carvoxim. Je nachdem hierbei ein d- oder l-Carvoxim benutzt wurde, erhält man d- oder l-Carvoximhydrochlorid. Derselbe Körper entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Limonennitrosylchlorid (Wallach, *A.* 270, 178). — *D.* Beim Einleiten, unter Kühlung, von HCl-Gas in die Lösung von d-Carvoxim in Eissessig (Baeyer, *B.* 29, 19). Man fällt, nach 1 Stunde, durch Eis. Bei 24stündigem Stehen von (1,3 g) α- oder β-d-Limonennitrosochlorid mit (13 g) alkoholischer Salzsäure (von 40%) (B.). Man versetzt mit 6 mm $CHCl_3$, und fällt, nach 3 Tagen, durch Eis. — Glänzende Prismen oder Tafeln (aus Ligroïn). Ziemlich

schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Das l- oder Derivat schmelzen bei 135° (WALLACH, *A.* 270, 178).

Hydrochlorlimonennitrosylchlorid $C_{10}H_{17}Cl.NOCl$. *B.* 25 ccm einer Lösung von (5—6 %) Salzsäure in Eisessig trägt man allmählich in ein gut gekühltes Gemisch aus 5 ccm Limonenhydrochlorid $C_{10}H_{17}Cl$, 10 ccm Holzgeist und 7,5 ccm Isoamylnitrit ein, wobei man jedesmal wartet, bis die Lösung blaugrün geworden ist. Dann versetzt man mit Wasser bis zur Trübung und lässt gut abgekühlt stehen. Der gebildete Niederschlag wird in $CHCl_3$ gelöst und durch Holzgeist gefällt (WALLACH, *B.* 245, 261). — Schmelzp.: 109°. Liefert, beim Kochen mit Anilin, das Anilid $C_{10}H_{17}Cl(NO).NH.C_6H_5$.

Hydrochlorlimonennitrosat $C_{10}H_{17}ClN_2O_4 = C_{10}H_{16}.NOCl.NHO_3$. *B.* Entsteht durch Vermischen von 50 g mit Salzsäuregas gesättigtem Carven, Citronenöl oder Pomeranzenschalenöl mit 30 g Eisessig und Hinzufügen eines Gemisches aus 70 g Isoamylnitrit und 35 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Man hält das Gemisch kalt und fällt, nach einiger Zeit, mit Alkohol (MAISSEN, *G.* 13, 100). Entsteht leichter aus Dipentin (WALLACH, *A.* 241, 326). — *D.* Man setzt einem abgekühlten Gemisch aus 1 Mol. Limonenhydrochlorid und Isoamylnitrit 1 Mol. Salpetersäure (von 60 %) hinzu (WALLACH, *A.* 245, 260). — Kleine Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 114—115° (M.); 109—111° (W.). Unlöslich in Alkohol, sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Verbindet sich mit Basen unter Austritt von HNO_3. So entsteht z. B. mit Anilin das Derivat $C_{10}H_{17}Cl(NO).NH.C_6H_5$. Beim Erwärmen mit Dimethylanilin und Alkoholen entstehen aber Alkoholate des Limonennitrosylchlorids.

Methylalkoholat $C_{11}H_{20}ClNO_2 = C_{10}H_{16}.NOCl.CH_4O$. *B.* Beim Erwärmen von 13 g Hydrochlorlimonennitrosat mit 6 g Dimethylanilin und 50 ccm Holzgeist (WALLACH, *A.* 245, 266). — Prismen. Schmelzp.: 139°.

Aethylalkoholat $C_{12}H_{22}ClNO_2 = C_{10}H_{16}.NOCl.C_2H_6O$. *B.* Aus $C_{10}H_7ClN_2O_4$, Dimethylanilin und Weingeist (WALLACH). — Krystalle. Schmelzp.: 114—115°.

Limonennitrosylbromid $C_{10}H_{16}NOBr$. *B.* Wie Pinennitrosylbromid (WALLACH, *A.* 245, 258). — Schmilzt unter Zersetzung bei 90,5°.

d-Hydrobromcarvoxim. Isomer mit Limonennitrosylbromid. *B.* Beim Einleiten von HBr in eine Lösung von Carvoxim in Holzgeist; aus Hydrobromcarvol und der theoretischen Menge von Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 2072). Bei zweitägigem Stehen von d-α-Limonennitrosochlorid mit Aetherbromwasserstoff (BAEYER, *B.* 29, 20). — Glänzende Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 116°. Löslich in Alkalien. Nicht sehr beständig.

Phenylhydrazinderivat $C_{16}H_{21}BrN_2 = C_{10}H_{15}Br:N_2H.C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösung von Hydrobromcarvoxim und Phenylhydrazin (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 2072). — Feine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°.

Limonennitrolanilin $C_{16}H_{22}N_2O = C_{10}H_{16}(NO).NH(C_6H_5)$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 20 g Limonennitrosylchlorid mit 20 ccm Anilin und 30—40 ccm Alkohol (WALLACH, *A.* 252, 118; 270, 181). Man giefst das erkaltete Gemisch in überschüssige conc. Salzsäure. Hierbei bleibt das Salz des α-Derivates ungelöst. Dasselbe wird abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen und durch NH_3 zerlegt. Das saure Filtrat giebt man in viel NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um.

α-Anilide. Die Anilide aus d- oder l-Limonen gleichen sich vollkommen, nur dass jenes aus + Limonen nach rechts dreht und jenes aus — Limonen um ebenso viel nach links. Monokline Tafeln (aus verd. Methylalkohol). Schmelzp.: 112—113°. $[\alpha]_D$ = + oder —102°. — $C_{16}H_{22}N_2O.HCl$. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Nitrosoderivat $C_{16}H_{21}N_3O_2 = C_{10}H_{16}NO.N(NO).C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 142°, unter Zersetzung (WALLACH, *A.* 270, 183). Löslich in 10 Thln. Aether oder Benzol. $[\alpha]_D$ = + oder —47° (je nach dem Ursprung). Durch Vermischen des + und — Derivates entsteht das inaktive, bei 147° unter Zersetzung schmelzende Nitrosoderivat.

β-Anilide. Die Anilide aus d- oder l-Limonen unterscheiden sich nur durch ihr entgegengesetztes Drehungsvermögen; das Anilid aus + Limonen dreht links, jenes aus — Limonen rechts. $[\alpha]_D$ = +89°. Nadeln. Schmelzp.: 153—154°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn. Schwer löslich in Aether und Benzol. Stärker basisch als das α-Anilid. — $C_{16}H_{22}N_2O.HCl$. Prismen, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung des Anilids (WALLACH, *A.* 270, 187). Schmelzp.: + oder —78°. Leicht löslich in Wasser (Trennung von α-Anilid). Durch Vermischen des + und — Derivates entsteht inaktives, bei 90° schmelzendes Hydrochlorid.

Das **Nitrosoderivat** krystallisirt (aus Alkohol) in Prismen, die bei 136° unter Zersetzung schmelzen (WALLACH, *A.* 270, 185). Durch Vermischen des — und + Derivates entsteht das inaktive, bei 129° schmelzende, sehr leicht lösliche Nitrosoderivat.

α-**Limonennitrolbenzylamin** $C_{17}H_{24}N_2O = C_{10}H_{16}NO.NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus 10 g *α*-Limonennitrosylchlorid, 12 g Benzylamin und 40 ccm Alkohol (WALLACH, *A.* 252, 121). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Für das Derivat aus + Limonen ist (für die Lösung in $CHCl_3$ und) bei p = 7,027%, t = 9,5° $[\alpha]_D$ = +163,8°; und für das Derivat aus — Limonen ist $[\alpha]_D$ = —163,6°. — $C_{17}H_{24}N_2O.HCl$. Kleine Krystalle. Schwer löslich in Wasser. Für das Hydrochlorid aus + Limonen ist (für die Lösung in $CHCl_3$) und bei p = 3,975, t = 10° $[\alpha]_D$ = —82,26° und für das Salz aus — Limonen: $[\alpha]_D$ = + 83,06°. — Für das Nitrat aus + Limonen (gelöst in $CHCl_3$), bei p = 1,034%, t = 11° ist $[\alpha]_D$ = —81,5° und für das Nitrat aus — Limonen ist $[\alpha]_D$ = +81,0°. — Für das + Tartrat aus + Limonen (gelöst in $CHCl_3$) bei p = 1,133%, t = 12,5° ist $[\alpha]_D$ = —49,93° und für das + Tartrat aus — Limonen (gelöst in $CHCl_3$) bei p = 1,378%, t = 10° ist $[\alpha]_D$ = +69,6°. — Für das — Tartrat aus + Limonen (gelöst in $CHCl_3$) bei p = 0,968%, t = 10,5° ist $[\alpha]_D$ = —69,9° und für das + Tartrat aus — Limonen, bei p = 1,119%, t = 11° ist $[\alpha]_D$ = +51,0°.

Hydrochlorlimonennitrolbenzylamin $C_{17}H_{25}ClN_2O = C_{10}H_{17}Cl(NO).NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 5 g d-Limonennitrosylchlorid mit 10 Thln. Alkohol und 4 Thln. Benzylamin (WALLACH, *A.* 270, 192). Hierbei fällt zunächst das isomere Dipentinderivat nieder; das Filtrat davon wird durch Wasser gefällt. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 103—104°. Ungemein löslich in Alkohol, Aether und Benzol. schwer in Ligroïn. $[\alpha]_D$ = + oder — 148° (je nachdem das Präparat aus + oder — Limonennitrosylchlorid bereitet wurde).

3. ***Dipentin, Dipenten, inaktives Limonen, Cajeputen, Cinen, Diisopren, Isoterebenten, Kautschin, Δ¹,³-Terpadiën***

CH_2—CH——CH_2
$CH_3.\dot{C}:CH_2$
CH_2—$\dot{C}(CH_3)$:CH

. *V.* Im Campheröle (WALLACH, *A.* 227, 296). Im schwedischen und russischen Terpentinöle (WALLACH, *A.* 230, 244, 246). Im Cascarillöle (BRÜHL, *B.* 21, 152). Im Elemiöle (WALLACH, *A.* 252, 102). Neben d-Limonen im Kuro-moji-Oele (von Lindera fericia *Bl.*, Japan) (KWASNICK, *B.* 24, 81). — *B.* Beim Erhitzen von Terpentinöl auf 300° (Isoterebenten) oder des Limonens auf 250—270° (WALLACH). Beim Kochen von Limonendihydrochlorid mit Anilin (WALLACH). Beim Erhitzen von Isopren C_5H_8 auf 280° (BOUCHARDAT, *Bl.* 24, 112). Beim Behandeln von Terpentinöl (Pinen) mit verdünnter (alkoholischer) oder mit konc. Schwefelsäure. Durch Wasserabspaltung aus Terpinhydrat (vermittelst koncentrirter, wässriger HBr) (WALLACH, *A.* 239, 18) oder aus Terpilenol. Additionsprodukte des Dipentins entstehen durch Einwirkung von Haloïdwasserstoffsäuren auf andere Terpene. So entsteht Dipentindihydrochlorid bei der Einwirkung von HCl auf Limonen, feuchtes Pinen u. s. w. Durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen Rechts- und Links-Limonen (WALLACH, *A.* 246, 225). Terpineol wandelt sich, bei längerem Erhitzen mit $KHSO_4$ auf 200°, völlig in Dipentin um (WALLACH, *A.* 230, 258). Entsteht, neben Isopren und Heveen $C_{15}H_{24}$, bei der trockenen Destillation von Kautschuk oder Guttapercha (WILLIAMS, *J.* 1860, 495). 5 kg frischer Parakautschuk liefern 250 g Isopren, 2000 g Dipentin und 600 g Heveen. Daneben entstehen noch höher siedende Polyterpene, aber nur wenig Gase (CO neben wenig CH_4 und C_2H_4) (G. BOUCHARDAT, *Bl.* 24, 108; vgl. A. BOUCHARDAT, *A.* 27, 30; HIMLY, *A.* 27, 40). Entsteht, neben Dicinen und kleinen Mengen anderer Körper, beim Behandeln von Wurmsamenöl $C_{10}H_{18}O$ mit P_2O_5 (HELL, STÜRCKE, *B.* 17, 1971; vgl. HIRZEL, *J.* 1854, 592; KRAUT, WAHLFORSS, *A.* 128, 294). Bei der trockenen Destillation der Salzsäureverbindungen des Cineols $C_{10}H_{18}O$ (HELL, STÜRCKE; HELL, RITTER, *B.* 17, 1979; WALLACH, BRASS, *A.* 225, 298); beim Erhitzen von Cineol mit Benzoylchlorid oder von Cinendihydrojodid $C_{10}H_{18}J_2$ mit Anilin (WALLACH, BRASS). Durch Vermischen koncentrirter Lösungen von d- und l-Limonentetrabromid fällt Dipentintetrabromid aus (WALLACH). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Terpineol $C_{10}H_{18}O$ mit 2 Thln. $KHSO_4$ auf 180—190° (WALLACH, *A.* 275, 104; vgl. *A.* 291, 362). Darstellung aus $C_{10}H_{16}.2HCl$: WALLACH, *A.* 239, 12. — Flüssig. Riecht citronenartig. Siedep.: 174,5° bei 731 mm; spec. Gew. = 0,8500 bei 15°; = 0,8238 bei 50°; = 0,7851 bei 100° (H., St.). Siedep.: 181—182°; spec. Gew. = 0,853 84 bei 16° (WALLACH, BRASS). Brechungsexponent bei 19° n_C = 1,473 08 (WALLACH, *A.* 245, 197). Brechungsvermögen: GLADSTONE, *Soc.* 49, 615. Inaktiv. Bei mehrstündigem Stehen mit alkoholischer Schwefelsäure wird Dipentin zum Theil verharzt, zum Theil wird es in Terpinen umgewandelt. Dieses entsteht auch beim Kochen von Dipentin mit alkoholischer Salzsäure (WALLACH, *A.* 239, 15). Liefert mit P_2O_5 Cymol. Liefert mit

rauchender Schwefelsäure Cymolsulfonsäure. Absorbirt an der Luft lebhaft Sauerstoff. Wird von Brom in Cymol übergeführt. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entsteht keine p-Toluylsäure (TILDEN, WILLIAMSON, *Soc.* 63, 294). Wird beim Schütteln mit Vitriolöl polymerisirt, namentlich unter Bildung eines festen Körpers $C_{20}H_{32}$ (?). Giebt, mit Alkohol und Salpetersäure, Terpinhydrat (BOUCHARDAT, *J.* 1879, 576).

Hydrochlorid $C_{10}H_{16}$.HCl. Dipentin liefert mit trockenem Salzsäuregas ein flüssiges Monohydrochlorid, mit feuchter Salzsäure aber ein festes Dihydrochlorid.

Das Hydrochlorid $C_{10}H_{16}$.HCl aus Diisopren ist flüssig und siedet bei 145° bei 140 mm (BOUCHARDAT, *Bl.* 24, 118). Das Hydrochlorid aus Kautschin ist flüssig und siedet bei 140° bei 110 mm (BOUCHARDAT, *Bl.* 24, 110). Das Hydrochlorid aus Isoterebenten siedet unter Zersetzung bei 210°; siedet fast unzersetzt bei 110° bei 20 mm. Spec. Gew. = 0,9927 bei 0°. Erstarrt nicht bei —15° und auch nicht beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure. $[\alpha]_D$ = —0,47°. Regenerirt, beim Erhitzen mit Wasser auf 100°, Isoterebenten (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 216).

Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}$.2HCl. *B.* Beim Behandeln von Terpinhydrat mit Salzsäuregas oder mit rauchender Salzsäure (LIST, *A.* 67, 370; DEVILLE, *A.* 71, 351), mit PCl_3 oder mit PCl_5 (OPPENHEIM, *Bl.* [1862] 4, 85). Beim Behandeln von Terpineol $C_{10}H_{18}O$ mit HCl (DEVILLE; TILDEN, *B.* 12, 1131). Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Terpentinöl und Alkohol, Aether und Eisessig (BERTHELOT, *J.* 1852, 622; FLAWITZKY, *Ж.* 12, 57). Aus Kümmelöl (Carven) mit HCl (SCHWEIZER, *A.* 40, 333). Beim Einleiten bei 40—50° von Salzsäuregas in Cineol (HELL, RITTER, *B.* 17, 1978). Aus Dipentin und HCl (WALLACH, *A.* 227, 297). Aus Limonen und HCl (TILDEN). — *D.* Man leitet Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Pinen u. s. w. Rascher erfolgt die Darstellung durch Einleiten von Salzsäuregas auf die Oberfläche von 1 Vol. Eisessig und 2 Vol. Limonen (WALLACH, *A.* 245, 267). Man giefst das Gemisch, nach einigem Stehen, in Wasser, löst den Niederschlag, unter gelindem Erwärmen, in Alkohol, fällt mit Wasser und trocknet das gefällte Dihydrochlorid auf porösem Thon (WALLACH, *A.* 239, 12). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 50°; Siedep.: 118—120° bei 10 mm (WALLACH, *A.* 270, 198). Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol; die alkoholische Lösung ist inaktiv. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn und Eisessig. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, sowie bei längerem Kochen mit Wasser oder Kalilauge in HCl und Cinen. Geht, beim Stehen mit wässrigem Alkohol, in Terpinhydrat über. Erwärmt man Terpendihydrochlorid mit einer Spur einer koncentrirten Eisenchloridlösung, so nimmt das Gemisch eine rosenrothe, dann violettrothe und zuletzt blaue Färbung an (empfindliche Reaktion) (RIBAN). Beim Erhitzen mit Natrium entstehen ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 175°), Polyterpene und Terpilenhydrür $C_{10}H_{20}$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 155). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° entstehen: Terpilen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 175°; spec. Gew. = 0,859 bei 0°; liefert mit HCl Dipentindihydrochlorid und Aethylterpol $C_{10}H_{17}.O.C_2H_5$ (flüssig, Siedep.: 218°, spec. Gew. = 0,924 bei 0°; wird von konc. HCl bei 100° in C_2H_5Cl und Dipentindihydrochlorid zerlegt) (BOUCHARDAT, VOIRY, *A. ch.* [6] 16, 259). Beim Erhitzen mit Natriumäthylat entstehen die Aethylderivate $C_{10}H_{18}Cl(OC_2H_5)$ und $C_{10}H_{18}(OC_2H_5)_2$ (TILDEN, *J.* 1878, 639). Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in HCl und Dipentin. Verbindet sich mit Camphen, Campher, gechlortem Campher und anderen Körpern zu unbeständigen, flüssigen Verbindungen, die an der Luft Terpendihydrochlorid hinterlassen (M.).

Chlordipentindihydrochlorid $C_{10}H_{17}Cl_3$. *B.* Man leitet, an der Sonne oder in Gegenwart von wenig $AlCl_3$, trocknes Chlor in die Lösung von 10 g Terpendihydrochlorid in 30 g CS_2 (WALLACH, *A.* 270, 197). Man verdunstet die gelb gewordene Lösung an der Luft und bringt den Rückstand in ein Kältegemisch. — Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°; Siedep.: 145—150° bei 10 mm. Beim Kochen mit Natriumacetat, gelöst in Eisessig, entsteht Terpendichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$.

Dichlorpentindihydrochlorid $C_{10}H_{16}Cl_4$. *B.* Bei anhaltendem Chloriren von $C_{10}H_{16}$.2HCl, gelöst in CS_2 (WALLACH, *A.* 270, 198). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 108°; Siedep.: 160—165° bei 10 mm. In Ligroïn weniger löslich als $C_{10}H_{17}Cl_3$.

Terpendichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 100° von 30 g Chlordipentindihydrochlorid $C_{10}H_{17}Cl_3$ mit 20 g wasserfreiem Natriumacetat und Eisessig (WALLACH, *A.* 270, 201). — Flüssig. Siedep.: 110—112° bei 10 mm. Liefert mit Brom das Bromid $C_{10}H_{16}Cl_2Br_2$ (Prismen [aus Essigäther], Schmelzp.: 98°), mit Isoamylnitrit (+ Eisessig und etwas Holzgeist) das Nitrosylchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$.NOCl (Pulver; Schmelzp.: 111°). Dieses Nitrosylchlorid liefert (mit Anilin) das Anilid $C_{10}H_{16}Cl_2NO$.NH.C_6H_5 (Nadeln, Schmelzp.: 140—141°) und das Piperidid $C_{10}H_{16}Cl_2NO.N.C_5H_{10}$ (Tafeln, Schmelzp.: 147°).

Dihydrobromid, 1,4-Dibromterpan $CH_3.CBr\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CBr.CH(CH_3)_2$.

a. Trans-Derivat. *B.* Aus Terpin und PBr_3 (OPPENHEIM, *Bl.* [1862] 4, 86). Beim Einleiten, ohne abzukühlen, von HBr in Wurmsamenöl (HELL, RITTER, *B.* 17, 2610). Bei der Einwirkung von HBr auf Terpin, Dipentin, Limonen (WALLACH, *A.* 239, 13) auf $\Delta^{4(8)}$-Terpenol(1) $C_{10}H_{17}.OH$ (BAEYER, *B.* 27, 444). — Seideglänzende Krystallblätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 64° (W.). Wird, durch Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser, in HBr und Dipentin zerlegt. Zersetzt sich schon bei längerem Stehen mit Alkohol.

b. Cis-Derivat. *B.* Entsteht, neben dem Trans-Derivat, aus Limonen, Terpinhydrat u. s. w. und HBr (BAEYER, *B.* 26, 2864). Wird in gröfserer Menge erhalten beim Versetzen eines auf 0° gehaltenen Gemisches aus 1 Vol. Eucalyptol und 1 Vol. Eisessig mit Eisessigbromwasserstoff (B.). Wird nicht gekühlt, so entsteht wesentlich das trans-Derivat. — Spitzige, mattglänzende Blätter. Schmelzp.: 38—40°. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht Dipentin. Liefert, mit Silberacetat, das Acetat des cis-Terpins.

1,4-Tribromterpan $C_{10}H_{17}Br_3 = CH_3.CBr\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CBr.CBr(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Dipentintetrabromid, beim Eintragen von 34 ccm Brom in ein Gemisch aus 200 g Dipentindihydrobromid und 400 ccm Eisessig (WALLACH, *A.* 264, 25; BAEYER, BLAU, *B.* 28, 2297). Man lässt stehen, bis das freie Brom verschwunden ist, giefst dann 300 ccm absol. Alkohol hinzu und lässt in der Kälte stehen. Entsteht auch durch Vereinigung von Terpinolen mit (2 At.) Brom und dann mit HBr (BAEYER, *B.* 27, 449). — Glänzende Blättchen (aus Essigäther). Schmelzp.: 109—110°. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht ein ungesättigter Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$. Liefert mit Zinkstaub und Essigsäure, bei 0°, $\Delta^{4,8}$-Terpenol(1)acetat $C_2H_3O_2.C_{10}H_{17}$. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und HBr-Gas (+ absol. Aether und Alkohol) entsteht 1-Brom-$\Delta^{4,8}$-Terpen.

Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$. *B.* Wie bei Limonentetrabromid (WALLACH, *A.* 227, 280; vgl. WALLACH, BRASS, *A.* 225, 311). Beim Zusammenbringen der Lösungen der Tetrabromide von Rechts- und Links-Limonen (WALLACH, *A.* 246, 226). Aus dem Bromid $C_{10}H_{13}Br$ (aus Limonentetrabromid) und HBr (W., *A.* 264, 19). Entsteht auch, wenn Terpilenolbromid $C_{10}H_{18}Br_2O$ mit Eisessig + (2 Mol.) Bromwasserstoffgas 1 Tag stehen bleibt und das gebildete Bromid $C_{10}H_{18}Br_4$ mit (2 At.) Brom versetzt wird (BAEYER, *B.* 27, 440). — Rhombische (HINTZE, *A.* 227, 279; VILLIGER, *B.* 27, 440) Krystalle. Schmelzpunkt: 124—125°. In Aether schwerer löslich als Limonentetrabromid.

1-(oder 4)-Dipentintetrabromid. *B.* Aus Bromterpandibromid $C_{10}H_{17}Br_3$ (s. d.) (BAEYER, BLAU, *B.* 28, 2297). Aus Bromcarveolmethyläther $C_{10}H_{14}Br.OCH_3$, HBr und Eisessig (WALLACH, *A.* 281, 131).

Dihydrojodid $C_{10}H_{16}.2HJ$. *B.* Beim Einleiten von Jodwasserstoffgas in Cineol (WALLACH, BRASS, *A.* 225, 300; HELL, RITTER, *B.* 17, 2611; vgl. SCHMIDT, *J.* 1860, 480). Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen, mit wenig absolutem Alkohol gewaschen und aus Ligroïn umkrystallisirt. Aus Terpinhydrat und PJ_2 (OPPENHEIM, *Bl.* [1862] 4, 86) oder besser durch Schütteln von 1 Thl. Terpinhydrat mit 8 Thln. konc. Jodwasserstoffsäure (WALLACH, *A.* 230, 249). Aus Terpineol und HJ (WALLACH, *A.* 230, 265). — Krystallisirt aus Ligroïn entweder in trimetrischen Prismen (HINTZE, *A.* 239, 14), die bei 77° schmelzen, oder in monoklinen Tafeln (HINTZE), die bei 78—79° schmelzen (WALLACH, *A.* 239, 15). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und Ligroïn. Zersetzt sich beim Aufbewahren; schneller beim Erhitzen auf 100°. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder Anilin, in HJ und Cinen. Beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser entsteht Cinenhydrür $C_{10}H_{18}$.

Nitrosodipentin $C_{10}H_{15}NO$ s. S. 113.

Dipentinnitrosat $C_{10}H_{16}N_2O_4 = C_{10}H_{16}(NO).O.NO_2$. *B.* Man trägt 3,5 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,395) in ein abgekühltes Gemisch aus 5 g Dipenten, 11 g Isoamylnitrit und 2 ccm Eisessig, unter Umschütteln, ein, versetzt nach einiger Zeit mit so viel Alkohol, dass eine klare Lösung erfolgt, giebt dann Wasser bis zur Trübung hinzu und stellt in ein Kältegemisch (WALLACH, *A.* 245, 270). — Rautenförmige Blättchen (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 84°. Wird durch Erwärmen mit alkoholischem Kali in Nitrosodipentin umgewandelt.

Dipentinnitrosylchlorid $C_{10}H_{16}NOCl$. *D.* Man schüttelt ein abgekühltes Gemisch von 6 ccm reinem Dipentin, 6 ccm Holzgeist und 9 ccm Isoamylnitrit mit 7 ccm allmählich zugefügter rauchender Salzsäure, giebt etwas Eisessig hinzu und lässt im Kältegemisch stehen (WALLACH, *A.* 245, 268). Durch Vermischen der ätherischen Lösung von d- und l-Limonennitrosylchlorid (WALLACH, *A.* 252, 124; 270, 175). — Krystalle. Schmelzp.:

103—104°. Inaktiv. Liefert mit alkoholischem Kali bei 92° schmelzendes i-Carvoxim. Das Hydrochlorid liefert mit Aetherchlorwasserstoff i-Hydrochlorcarvoxim.

i-Hydrochlorcarvoxim. Isomer mit Dipentinnitrosylchlorid. *B.* Aus i-Carvoxim und alkoholischer Salzsäure (BAEYER, *B.* 29, 20). Durch Vermischen von d- und l-Hydrochlorcarvoxim; bei zweitägigem Stehen von 2 g salzsaurem Dipentinnitrosylchlorid mit 20 g Aetherchlorwasserstoff; aus Terpineolnitrosylchlorid oder Pinennitrosylchlorid und Aetherchlorwasserstoff (BAEYER, *B.* 29, 20). — Schmelzp.: 124—126°.

i-Hydrobromcarvoxim $C_{10}H_{16}NOBr$. *B.* Analog dem i-Hydrochlorcarvoxim (BAEYER, *B.* 29, 21). — Dicke Tafeln (aus Holzgeist). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 127—128°.

Dipentinnitrolanilin $C_{16}H_{22}N_2O = C_{10}H_{16}(NO).NH(C_6H_5)$. a. α-Derivat. *B.* Durch Vermischen von + und —α-Limonennitrolanilin, beide gelöst in Alkohol (WALLACH, *A.* 252, 126). Entsteht auch aus α-Dipentinnitrosylchlorid, Anilin und Alkohol (W.). — Inaktiv. Schmelzp.: 125—126°.

b. b-Derivat. *B.* Durch Vermischen von + und —β-Limonennitrolanilin (WALLACH). — Kryställchen. Schmelzp.: 149°. Inaktiv.

α-Dipentinnitrolbenzylamin $C_{17}H_{24}N_2O = C_{10}H_{16}(NO).NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von d- und l-α-Limonennitrolbenzylamin (WALLACH, *A.* 252, 126). Entsteht auch aus Dipentinnitrosylchlorid und Benzylamin. — Monokline (*A.* 252, 127) Krystalle (aus veed. Alkohol). Schmelzp.: 109—110°.

Hydrochlordipentinnitrolbenzylamin $C_{17}H_{25}ClN_2O$. *B.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von + und — Hydrochlorlimonennitrolbenzylamin (WALLACH, *A.* 270, 193). — Schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 150°.

4. ***Carvestren (i-Sylvestren ?).*** *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Vestrylaminhydrochlorid in einem langsamen HCl-Gasstrome (BAEYER, *B.* 27, 3488). Man zerlegt das Hydrochlorid durch ½stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat. — Siedep.: 178° (kor.). Inaktiv. Die Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch Vitriolöl intensiv blau gefärbt.

Das Hydrochlorid bildet Prismen (aus Eisessig) vom Schmelzp. 52,5°.

Carvestrendihydrobromid $C_{10}H_{16}.2HBr$. Rhombische Tafeln (aus Aether + Eisessig). Schmelzp.: 48—50° (B.). Leichter löslich als Dipentindihydrobromid.

5. ***Fenchen*** $\begin{matrix} CH_3.CH.CH.CH_2.C(CH_3)_2 \\ \dot{C}H_2 \quad C \quad \dot{C}H \end{matrix} = CH_3.C\left\langle\begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ CH:CH \end{matrix}\right\rangle C.CH(CH_3)_2$ (?). *B.* Entsteht, neben Phenylfenchylamin $C_{10}H_{17}.NH.C_6H_5$, beim Kochen von Fenchylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ mit Anilin (WALLACH, *A.* 263, 149). — Oel. Siedep.: 158—160°; spec. Gew. = 0,864 bei 20°. Brechungsquotient: $n_D = 1{,}4690$ bei 20°. Inaktiv. Riecht wie Camphen. Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf. Chamäleon erzeugt eine Säure $C_{10}H_{16}O_3$.

6. ***Geraniën.*** *D.* Durch Behandeln von Geraniol $C_{10}H_{18}O$ mit $ZnCl_2$ oder mit P_2O_5 (JACOBSEN, *A.* 157, 239). — Flüssig. Siedep.: 162—164°; spec. Gew. = 0,8425 bei 20°. Riecht nach frischen Möhren. Oxydirt sich rasch an der Luft. Giebt mit HCl eine flüssige Verbindung. Bildet kein Terpinhydrat.

7. ***Anhydrogeraniol.*** *B.* Bei 20 Minuten langem Erhitzen von (1 Thl.) Geraniol mit (2 Thln.) $KHSO_4$ auf 170° (SEMMLER, *B.* 24, 683). — Oel. Siedep.: 172—176°; spec. Gew. = 0,8232 bei 20°. Brechungsquotient: $n_D = 1{,}4835$ bei 20°.

8. ***Phellandren.*** a. d-Phellandren. *V.* Neben Anethol, im Fenchelöle (von Anethum foeniculum *L.*) (CAHOURS, *A.* 41, 74; BUNGE, *Z.* 1869, 579; WALLACH, *A.* 239, 41). Das ätherische Oel aus den Früchten (Samen) von *Phellandrium aquaticum* besteht fast ganz aus einem Terpen (PESCI, *G.* 16, 225; *Privatmitth.*). Im Elemiöle (WALLACH, *A.* 246, 233; 252, 102). Im australischen Eucalyptusöle (WALLACH, *A.* 287, 373). — Siedep.: 171—172° (i. D.) bei 766 mm; 103—104° bei 80 mm; spec. Gew. = 0,8558 bei 10°. Zersetzt sich bei wiederholtem Destilliren. Wandelt sich bei 20stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 140 bis 150° in eine glasige Masse um $(C_{10}H_{16})x$, die bei 86° schmilzt, ein spec. Gew. = 0,9523 bei 10° besitzt und rechtsdrehend ist; $[\alpha]j = +103{,}1°$ für die Lösung von 1,3 g in 23 ccm $CHCl_3$. Sie zersetzt sich beim Destilliren; unlöslich in Alkohol, löslich in Aether, CS_2 und $CHCl_3$. Phellandren verbindet sich nicht direkt, in der Kälte, mit Brom (WALLACH, *A.* 239, 43). Das Dibromid liefert mit alkoholischer Kalilauge Cymol (WALLACH, *A.* 287, 383). Liefert mit HCl, HBr oder HJ keine krystallisirten Verbindungen. Wird von HBr und Eisessig in Dipentin und durch alkoholische Schwefelsäure in Terpinen umgewandelt (W.).

b. l-Phellandren. *V.* Im australischen Eucalyptusöle (von *E. amygdalina*); neben Rechts-Phellandren im Elemiöle (WALLACH, *A.* 246, 233, 282). — Verhält sich ganz wie Rechts-Phellandren, ist aber linksdrehend. Das daraus dargestellte **Nitrit** $C_{10}H_{16}.N_2O_3$ schmilzt bei 103°, ist aber rechtsdrehend. Durch Vermischen von d- und l-Phellandrennitrit entsteht inaktives Phellandrennitrit.

Nitrit $C_{10}H_{16}.N_2O_3$. *B.* Man gießt allmählich und unter Abkühlen eine koncentrirte Lösung von 270 g reinem KNO_2 in ein Gemisch aus 200 g Phellandren, gelöst in 1000 g Benzol und 290 g Schwefelsäure (verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser). Der gebildete Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, abgepresst, mit Holzgeist zerrieben und gewaschen, dann in $CHCl_3$ gelöst und mit Holzgeist versetzt. Der Niederschlag wird aus viel warmem Aether umkrystallisirt (PESCI, *G.* 16, 226; *Privatmitth.*). Bei allmählichem Eintragen, während $1^1/_4$ Stunde bei 4°, von 230 g Natriumnitritlösung (von 44 %) in verd. Schwefelsäure (37 g Vitriolöl und 40 ccm Wasser), überschichtet mit 100 g Phellandren, verdünnt mit 400 g Ligroïn (WALLACH, *A.* 287, 373). — Wollige Nadeln (aus $CHCl_3$ + Aetheralkohol). Schmelzp.: 105°. Fast unlöslich in Alkohol und Ligroïn, wenig löslich in kaltem Aether und CS_2, sehr leicht in $CHCl_3$. $[\alpha]_D = -183,5°$. Zersetzt sich langsam in Gegenwart von Lösungsmitteln. Geht durch Reduktion in Diaminophellandren über. Wird von NH_3 in Nitrophellandren und den Körper $C_{10}H_{17}N_3O_4$ zerlegt. Natriumäthylat erzeugt Nitrophellandren, das Keton $C_{10}H_{18}O$, den Alkohol $C_{10}H_{20}O$ und die Base $C_{10}H_{21}N$.

Dasselbe (?) Nitrit ensteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Fenchelöl (CAHOURS, *A.* 41, 76; BUNGE, *Z.* 1869, 579).

Nitrophellandren $C_{10}H_{15}.NO_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 50 g Phellandrennitrit mit 100 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,9314) (PESCI). $2C_{10}H_{16}.N_2O_3 = C_{10}H_{15}NO_2 + C_{10}H_{17}N_3O_4$. Man schüttelt das Produkt mit Aether, hebt die Aetherschicht ab, wäscht sie mit HCl, verdunstet sie dann und destillirt den Rückstand mit Wasser. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt. Aus der abgegossenen ammoniakalischen Flüssigkeit wird durch HCl die Säure $C_{10}H_{17}N_3O_4$ gefällt (PESCI). Beim Uebergießsen von Phellandrennitrit mit Natriumäthylat (WALLACH, *A.* 287, 375). — Gelbe Flüssigkeit. Destillirt im Vakuum gegen 150°, unter Zersetzung. Riecht aromatisch, aber die Schleimhäute angreifend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Rechtsdrehend. Bei der Reduktion entstehen das Keton $C_{10}H_{18}O$, der Alkohol $C_{10}H_{20}O$ und die Base $C_{10}H_{21}N$.

Säure $C_{10}H_{17}N_3O_4$. *B.* Siehe Nitrophellandren (PESCI). Man wäscht die Säure mit CS_2 und krystallisirt sie aus Ligroïn um. — Glänzende, feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75—76°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn; erheblich in heißem Aether, Alkohol oder CS_2, sehr leicht in $CHCl_3$. Reagirt sauer. Giebt die Nitrosoreaktion. Linksdrehend. Zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure, unter Bildung von Hydroxylamin. Durch Essigsäure wird Phellandrennitrit regenerirt. $4C_{10}H_{17}N_3O_4 = 4C_{10}H_{16}N_2O_3 + NO_2 + N_3 + 2H_2O$. — $Pb(C_{10}H_{16}N_3O_4)_2$ (im Vakuum getrocknet). Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Bleizuckerlösung entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich beim Stehen in kleine Nadeln umwandelt. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich bei 100°, ohne zu schmelzen. — $Cu.\bar{A}_2$ (im Vakuum getrocknet). Wie das Bleisalz bereitet. Himmelblauer, seideglänzender Niederschlag, aus mikroskopischen Tafeln bestehend. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 108°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Aminophellandren $C_{10}H_{17}N = C_{10}H_{15}.NH_2$. *B.* Man löst 20 g Nitrophellandren in 60 g Essigsäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen Alkohol und giebt allmählich 30 g Zinkstaub hinzu. Schließlich erhitzt man auf 70°, bis sich 1 Stunde lang Wasserstoff entwickelt, übersättigt dann mit Alkali und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherschicht wird mit Salzsäure geschüttelt und die saure Flüssigkeit mit Natron destillirt (PESCI, *G.* 16, 228 und *Privatmitth.*). — Flüssig. Riecht koniinartig. Reagirt alkalisch. Absorbirt an der Luft rasch CO_2. Wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Alkohol. — $(C_{10}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehend. — $(C_{10}H_{17}N)_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Diaminophellandren $C_{10}H_{20}N_2 = C_{10}H_{16}(NH_2)_2$. *B.* Man rührt Phellandrennitrit mit Alkohol an, gießt Eisessig hinzu und trägt allmählich Zinkstaub ein (PESCI, *G.* 16, 229). Zuletzt lässt man 1 Stunde lang Wasserstoff sich entwickeln, verdünnt mit Wasser und fällt die filtrirte Lösung durch H_2S. Die zinkfreie Lösung wird, nach Zusatz von wenig HCl, im Vakuum verdunstet und der Rückstand, nach dem Uebersättigen mit KOH, im Dampfstrome destillirt. Das Destillat neutralisirt man mit HCl, verdunstet die Lösung, löst den Rückstand in Wasser, giebt etwas verdünnte Kalilauge hinzu und schüttelt mit Aether, um Aminophellandren zu entfernen. Durch viel festes KOH wird

nun Diaminophellandren gefällt, das man abhebt, in eine CO_2-Atmosphäre bringt und nach einigen Tagen über H_2SO_4 stellt, wodurch das beigemengte NH_3 entfernt wird. Das gebildete Carbonat löst man in HCl und destillirt die Lösung mit KOH. — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 209—214°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Ligroïn. Reagirt stark alkalisch. Absorbirt an der Luft CO_2. — $C_{10}H_{20}N_2$. $2HCl.PtCl_4$. Warzen. Wenig löslich in Wasser.

9. ***Sylvestren.*** *V.* Im schwedischen (Atterberg, *B.* 10, 1202) und im russischen Terpentinöl (Wallach, *A.* 230, 245; vgl. Tilden, *J.* 1878, 389). — *D.* Man kocht 1 Thl. Sylvestrendihydrochlorid mit 1 Thl. geschmolzenem Natriumacetat und 2 Thln. Eisessig (Wallach, *A.* 239, 27). — Flüssig. Siedep.: 176—177°; spec. Gew. = 0,8510 bei 16°; Brechungsexponent bei 18° n_C = 1,474 68 (Wallach, *A.* 245, 198). Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 14,316 %, t = 10° ist $[\alpha]_D$ = + 66,32° (Wallach, *A.* 252, 149). Spec. Gew. = 0,8612 bei 16° (A.). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D$ = + 19,5° (A.). Die Lösung in Essigsäureanhydrid färbt sich, auf Zusatz eines Tropfens Vitriolöl (oder rauchender Salpetersäure), intensiv blau. (Fremde Terpene beeinträchtigen diese Reaktion.) Wird durch Erhitzen auf 250° polymerisirt. Beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure tritt starke Verharzung ein.

Sylvestrendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. *B.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Sylvestren (Atterberg, *B.* 10, 1206). — *D.* Man sättigt ein Gemisch aus gleichen Volumen schwedischem Terpentinöl (Siedep.: 174—178°) und Aether mit Salzsäuregas, destillirt nach 1—2 Tagen den Aether ab und lässt den Rückstand, auf flachen Tellern, in der Kälte stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen, in dem gleichen Gewicht mäfsig erwärmten Alkohols gelöst und in die Kälte gestellt. Das ausgeschiedene Dihydrochlorid krystallisirt man fraktionnirt aus Aether (Wallach, *A.* 239, 25; vgl. *A.* 230, 242). — Lange, dünne, monokline (Hintze, *A.* 239, 31) Tafeln (aus Ligroïn oder Aether). Schmelzp.: 72—73°. Leicht löslich in Alkohol. In Aether und Ligroïn viel weniger löslich als Dipentindihydrochlorid. Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 14,2 %, t = 8° ist $[\alpha]_D$ = + 18,9° (Wallach, *A.* 252, 149). Zersetzt sich beinahe völlig beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Bildung von $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}O$. Beim Erhitzen mit Anilin wird Sylvestren zurückgebildet.

Tetrabromid $C_{10}H_{16}.Br_4$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte, eisessigsaure Lösung von reinem Sylvestren (Wallach, *A.* 239, 30). Man giebt Wasser bis zur Trübung hinzu, lässt in der Kälte stehen und krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle aus heifsem Essigäther und Aether um. — Monokline Tafeln (Hintze, *A.* 239, 32). Schmelzp.: 135—136°. Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 4,338 %, t = 9,5° ist $[\alpha]_D$ = + 73,74° (W., *A.* 252, 150).

Dihydrobromid $C_{10}H_{16}.2HBr$. *B.* Aus Sylvestren, HBr und Eisessig (Wallach, *A.* 239, 29). — Monokline Tafeln (Hintze, *A.* 239, 32). Schmelzp.: 72°. Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 4,359 %, t = 9,5° ist $[\alpha]_D$ = + 17,89° (W., *A.* 252, 150).

Dihydrojodid $C_{10}H_{16}.2HJ$. *B.* Aus Sylvestren, HJ und Eisessig (Wallach, *A.* 239, 29). Man wäscht die gebildete Verbindung mit wenig kaltem Alkohol und krystallisirt sie aus warmem Ligroïn um. — Plättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66—67°.

Sylvestrennitrosylchlorid $C_{10}H_{16}NOCl$. *B.* Aus 4 ccm Sylvestren, 6 ccm Isoamylnitrit und 4—5 ccm rauchender HCl, in der Kälte (Wallach, *A.* 245, 272). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 106—107°. Stark rechtsdrehend. Ungemein löslich in $CHCl_3$.

Sylvestrennitrolbenzylamin $C_{17}H_{24}N_2O = C_{10}H_{16}(NO).NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Aus Sylvestrennitrosylchlorid und Benzylamin (Wallach, *A.* 252, 135). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). Schmelzp.: 71—72°. Für die Lösung in $CHCl_3$, bei p = 1,908 %, t = 6,5° ist $[\alpha]_D$ = + 185,6°. — $C_{17}H_{24}N_2O.HCl$. Krystalle. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei p = 1,571 %, t = 7,5° $[\alpha]_D$ = + 79,2°.

10. ***Terpinen,*** $\Delta^{1,5}$- und $\Delta^{3,5}$-***Terpadiën.*** *V.* Im Cardamomenöl (Weber, *A.* 238, 98; Wallach, *A.* 239, 33). — *B.* Bei einstündigem Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 7 Vol. H_2O) (Wallach, *A.* 230, 260; s. Terpinylen S. 533). Ebenso aus Dihydrocarveol $C_{10}H_{18}O$ (Wallach, *A.* 275, 113). Beim Behandeln von Terpentinöl (Pinen) mit alkoholischer Schwefelsäure (Wallach, *A.* 227, 283; 230, 262). Beim Behandeln von Dipentin, Cineol und Phellandren mit Schwefelsäure (Wallach, *A.* 239, 35). — *D.* Man trägt 70 ccm Vitriolöl (in Portionen zu 5 ccm), unter starkem Umschütteln, in 2 l Terpentinöl ein, (wobei allzu grofse Erhitzung zu vermeiden ist), lässt 1—2 Tage stehen, neutralisirt dann mit Soda und destillirt mit Wasserdämpfen. Das Destillat wird fraktionnirt und der bei 170—190° siedende Antheil zur Darstellung des Nitrites benutzt

(WALLACH). Es enthält dann noch Cymol (TILDEN, WILLIAMSON, *Soc.* 63, 295). — Flüssig. Siedep.: 179—182°; spec. Gew. = 0,855. Verharzt sehr schnell beim Aufbewahren. Giebt mit Brom ein flüssiges Bromid. Mit HCl, HBr, HJ entstehen flüssige Verbindungen. Verharzt beim Behandeln mit Vitriolöl oder mit alkoholischer Salzsäure, geht aber nicht in eine isomere Modifikation über. Wird von einem Gemisch aus 6 Thln. $Na_2Cr_2O_7$, 5 Thln. H_2SO_4, 30 Thln. Wasser schon in der Kälte, unter Abscheidung brauner Flocken, völlig zerstört (Unterschied von Pinen u. s. w.) (BAEYER, *B.* 27, 815).

Terpinennitrosit $C_{10}H_{16}.N_2O_3 = C_{10}H_{16}(NO).NO_2$ (?). *D.* Man trägt allmählich (innerhalb 2 Stunden) eine koncentrirte, wässrige Lösung von 125 g $NaNO_2$ in ein Gemisch aus 250 g (rohem) Terpinen, 110 g Eisessig und 440 g Wasser ein, lässt 2 Tage stehen, filtrirt dann ab, wäscht das Ausgeschiedene mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol, presst ab, löst in Eisessig, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus heifsem Alkohol um (WALLACH, *A.* 239, 36). — Um Terpinen nachzuweisen, löst man das bei 180° siedende Oel (2—3 g) in dem gleichen Volumen Ligroïn, giebt eine Auflösung von (2—3 g) $NaNO_2$ und dann allmählich Säure hinzu. Man erwärmt hierauf kurze Zeit und lässt dann 2 Tage lang in der Kälte stehen. — Monokline (HINTZE, *A.* 241, 315) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Essigäther. Unzersetzt löslich in kalten, koncentrirten Säuren. Inaktiv. Zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit koncentrirter Kalilauge. Giebt, mit Phenol und Schwefelsäure, nicht die Nitrosoreaktion. Bei der Reduktion durch salzsäurehaltiges Zinnchlorür entstehen NH_3 und eine Base. Verbindet sich mit NH_3 und Basen, unter Abscheidung von HNO_2.

Benzoat $C_{17}H_{20}N_2O_4 = C_{10}H_{15}(NO_2).NO.C_7H_5O$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 30 g Terpinennitrosit mit 300 ccm wasserfreiem Aether und 20 g Benzoylchlorid (WALLACH, *A.* 245, 274). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78°.

Terpinennitrolamin $C_{10}H_{18}N_2O = NO.C_{10}H_{16}.NH_2 = OH.N:C_{10}H_{15}.NH_2$. *B.* Beim Vermischen einer heifsen Auflösung von 5 g Terpinennitrosit in 20 ccm Alkohol mit 20 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,91) (WALLACH, *A.* 241, 321). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 116—118°. Löslich in Alkohol, Aether, heifsem Wasser und in Natron. — $C_{10}H_{18}N_2O.HCl$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

Terpinennitrolmethylamin $C_{11}H_{20}N_2O = OH.N:C_{10}H_{15}.NH(CH_3)$. *B.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Methylamin (in koncentrirter Lösung) in eine warme Lösung von 1 Thl. Terpinennitrosit in 4 Thln. Alkohol (WALLACH, *A.* 241, 317). Man kocht auf, fällt durch NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Monokline (KRANTZ, *J.* 1888, 682) Prismen. Schmelzp.: 141°. — $C_{11}H_{20}N_2O.HCl$.

Terpinennitroldimethylamin $C_{12}H_{22}N_2O = OH.N:C_{10}H_{15}.N(CH_3)_2$. *B.* Aus Terpinennitrosit und Dimethylamin (WALLACH, *A.* 241, 319). — Schmelzp.: 160—161°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$.

Terpinennitroläthylamin $C_{12}H_{22}N_2O = OH.N:C_{10}H_{15}.NH.C_2H_5$. *B.* Aus Terpinennitrosit und Aethylamin (WALLACH, *A.* 241, 317). — Monokline Krystalle (KRANTZ, *J.* 1888, 683). Schmelzp.: 130—131°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leichter in warmer, verdünnter Natronlauge, leicht in Aether, $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol. Liefert ein **Nitrosoderivat**, das aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirt und bei 132—133° schmilzt. — $C_{12}H_{22}N_2O.HCl$. Wird aus der ätherischen Lösung der Base, durch Salzsäuregas, als Krystallpulver gefällt. Sehr löslich in Wasser und Alkohol.

Terpinennitroldiäthylamin $C_{14}H_{26}N_2O = OH.N:C_{10}H_{15}.N(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 117 bis 118° (WALLACH, *A.* 241, 319).

Terpinennitrolisoamylamin $C_{15}H_{28}N_2O = OH.N:C_{10}H_{15}.NH.C_5H_{11}$. *B.* Aus $C_{10}H_{16}$ (NO).ONO und Isoamylamin (WALLACH, *A.* 241, 320). — Monokline Krystalle (KRANTZ, *J.* 1888, 683). Schmelzp.: 118—119°. — $C_{15}H_{28}N_2O.HCl$. Krystallinisch.

Terpinennitrolbenzylamin $C_{17}H_{24}N_2O = C_{10}H_{16}(NO).NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Terpinennitrosit mit 5,5 g Benzylamin und 10 g Alkohol (WALLACH, *A.* 252, 134). — Atlasglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Ziemlich schwer löslich in Aether.

11. ***$\Delta^{3,5}$-Terpadiën, Terpilen*** $CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2:CH\\CH:CH\end{matrix}\right\rangle C.CH(CH_3)_2$. *B.* 1,4-Methylisopropylcyclohexandiol wird durch HBr in das Bromid $CH_3.C_6H_8Br_2.C_3H_7$ übergeführt und dieses mit Chinolin destillirt (BAEYER, *B.* 26, 233). — Siedep.: 174° (kor.).

12. ***Terpinolen*** $CH_3.C\left\langle\begin{matrix}CH.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle C:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Terpinhydrat, Terpilenol oder besonders von Cineol, mit verdünnter H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O)

(Wallach, *A.* 230, 262; 239, 23). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pinen (Wallach). Beim Destilliren von $\Delta^{4(8)}$-Terpenol(1)-Acetat mit Chinolin (Baeyer, *B.* 27, 447). Reines Terpinolen erhält man durch Eintragen von Zinkstaub in eine stark abgekühlte eisessigsaure Lösung von Terpinolentetrabromid (Baeyer). — *D.* Man erwärmt gelinde 1 Thl. Terpineol mit 1 Thl. wasserfreier Ameisensäure (Wallach, *A.* 291, 361). — Flüssig. Siedep.: 183—185° (kor.); 75° bei 14 mm (B.). Liefert mit Brom zunächst ein Dibromid, das sich mit HBr zu 1,4,8-Tribromterpan verbindet.

Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$. Monokline (Hintze, *A.* 230, 263) Tafeln (aus Aether) (Wallach). Zersetzt sich beim Aufbewahren. Schmilzt, unter geringer Zersetzung, bei 116°. Die Lösungen sind inaktiv. Liefert mit HCl und HBr Dipentinderivate. Wird durch Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure gröfstentheils verharzt.

13. ***Isoterebenten.*** Das Isoterebenten verhält sich ganz wie Dipenten. Berthelot und Riban nehmen jedoch zwei Modifikationen an, die sich durch ihr Verhalten gegen polarisirtes Licht unterscheiden. Entsteht, neben Polyterpenen, bei 2stündigem Erhitzen von Terpentinöl auf 300° (Berthelot, *A. ch.* [3] 39, 16). Je nachdem ein rechts- oder linksdrehendes Terpentinöl benutzt wird, zeigt das erhaltene Isoterebenten einige Unterschiede (Riban, *A. ch.* [5] 6, 216).

α- oder Rechtsterebenten. Flüssig. Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 0,8432 bei 22°. Linksdrehend. Riecht nach alten Citronenschalen. Liefert, beim Stehen mit Alkohol und Salpetersäure, Terpinhydrat. Giebt mit HCl ein krystallisirtes, linksdrehendes Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$ und ein krystallisirtes Dihydrochlorid (Berthelot).

β- oder Linksisoterebenten. Flüssig. Siedep.: 175° (kor.); spec. Gew. bei t° = 0,8586 — 0,000 7692.t — 0,000 000 2375.t². Linksdrehend; $[\alpha]_j = -10{,}87°$. Oxydirt sich rasch an der Luft und verharzt. Giebt, mit Alkohol und Salpetersäure, eine kleine Menge Terpinhydrat. Giebt mit Salzsäuregas eine flüssige Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ und beim Behandeln, in ätherischer Lösung, eine feste Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Riban). Liefert mit Brom eine syrupförmige Verbindung $C_{10}H_{16}Br_2$, die beim Erhitzen in HBr und Cymol zerfällt.

14. ***Isoterpen.*** a. d-Isoterpen. *B.* Beim Erhitzen von Rechts-Terpilenol mit (2 Mol.) Essigsäureanhydrid auf 120—140° (Flawitzky, *B.* 20, 1961). — Flüssig. Siedep.: 178,3° (kor.) bei 771,7 mm; spec. Gew. = 0,8627 bei 0°; 0,8480 bei 20°. $[\alpha]_D = +57{,}6°$. Mol.-Brechungsvermögen = 73,28. Liefert mit HCl das Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Schmelzpunkt: 49°). Identisch mit dem Rechts-Terpen im Citronenöle (?).

b. l-Isoterpen. *B.* Entsteht, neben Terpenacetat, beim Erhitzen von linksdrehendem Terpenhydrat mit Essigsäureanhydrid auf 135—150° (Flawitzky, *B.* 12, 2356). — Flüssig. Siedep.: 179,3 (kor.); spec. Gew. = 0,8639 bei 0°; 0,8486 bei 20°. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -61°$. Absorbirt Salzsäuregas unter Bildung eines Dihydrochlorides $C_{10}H_{16}.2HCl$. Gleicht dem Terpen aus Elemiharz.

15. ***Terpen aus Rainfarrenöl*** $C_{10}H_{18}O$ und P_2O_5. Siedep.: 160—165° (Bruylants, *B.* 14, 452).

16. ***Terpinylen, Terpilen.*** *B.* Beim Behandeln von festem Terpendihydrochlorid mit Natrium entsteht, nach Montgolfier (*A. ch.* [5] 19, 155), ein Gemenge von Terpilen $C_{10}H_{16}$, Terpilenhydrür $C_{10}H_{20}$ und wenig polymeren Terpenen. Das Terpilen wurde nicht rein erhalten. Es siedete bei 175°, roch citronenölartig, wurde von kaltem Vitriolöl nicht angegriffen und gab mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure, deren Baryumsalz krystallisirte und sich in Wasser und Alkohol löste. Die gleichzeitig gebildeten Polyterpene gaben, beim Schütteln mit Vitriolöl, ein Gemenge, aus dem sich ein bei 325° siedendes Terpen $(C_{10}H_6)_x$ isoliren liefs. Es besafs ein spec. Gew. = 0,9222 bei 19,5° und löste sich in 5—6 Vol. absoluten Alkohols. Es wurde von rauchender Schwefelsäure angegriffen.

17. ***Thujen, Tanaceten.*** *B.* Beim Erhitzen von α-Thujonaminhydrochlorid $C_{10}H_{17}.NH_2.HCl$ (Wallach, *A.* 272, 111; Semmler, *B.* 25, 3345). — Oel. Siedep.: 172—175°; 60—63° bei 14 mm; spec. Gew. = 0,840 bei 20°. $n_D = 1{,}4761$. Die Lösung in Eisessig wird durch einen Tropfen Vitriolöl intensiv roth gefärbt.

18. ***Isothujen.*** *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem γ-Thujonamin (Wallach, *A.* 286, 99). — Siedep.: 170—172°; spec. Gew. = 0,836 bei 20°. $n_D = 1{,}471\,45$.

19. ***Camphen***

$C\left\langle\begin{array}{l}CH_2.CH_2\\ CH:CH\end{array}\right\rangle C.CH_3 = \begin{array}{l}CH_3.CH.CH.CH.CH_2\\ \quad\quad \dot{C}H_2.\dot{C}H.\dot{C}H.\dot{C}H.CH_3\end{array}$. Die Camphene sind fest; sie schmelzen gegen 50° und sieden bei etwa 100°. Je nach dem angewandten salzsauren Terpentinöl unterscheiden sich die daraus abgeschiedenen Camphene durch ihr verschiedenes Drehungsvermögen. In chemischer Hinsicht stehen sich aber die verschiedenen Camphene sehr nahe (Riban, *A. ch.* [5] 6, 353). *V.* Im Citronellaöl, Ingweröl, Kessoöl (Bertram, Walbaum, *J. pr.* [2] 49, 17). In kleiner Menge im Spiköl (Bouchardat, *Bl.* [3] 11, 147), Baldrianöl (Oliviero, *Bl.* [3] 11, 150). — *B.* Bei wiederholtem Schütteln von Terpentinöl mit kleinen Mengen (1/100 Vol.) Vitriolöl (Tilden, Armstrong, *B.* 12, 1753). Beim Erhitzen von salzsaurem Terpentinöl mit Seife oder Natriumbenzoat auf 200—220° (Berthelot, *J.* 1858, 441). Man erhitzt 1 Thl. Pinenhydrochlorid mit 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat und 2 Thln. Eisessig 3—4 Stunden lang auf 200°, destillirt das Produkt mit Wasser und fängt die ersten Antheile getrennt auf (Wallach, *A.* 239, 6). Beim Erhitzen von Bornylamin oder Formylbornylamin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 200° (Wallach, *A.* 269, 349).

a. Linkscamphen, Terecamphen. *B.* Aus salzsaurem Terpentinöl (aus linksdrehendem Terpentinöl dargestellt) und alkoholischem Kali bei 180° (Riban, *A. ch.* [5] 6, 357). — *D.* Man erhitzt 17,3 g $C_{10}H_{16}$.HCl mit 14 Thln. krystallisirtem Natriumacetat, 5 g NaOH und 40 ccm Alkohol (von 96 %) 7 Stunden lang auf 190° (Brühl, *B.* 25, 147). Man reinigt durch Destillation über Natrium, wiederholtes Lösen in wässrigem Alkohol und Ausfrieren der Lösung. — Man löst 25 g KOH in 65 g heißem Phenol, entfernt alles Wasser durch Erhitzen auf 170°, fügt dann sofort 35 g Pinenhydrochlorid hinzu und erhitzt 20 Minuten lang auf 165° (Reychler, *Bl.* [3] 15, 371). — *D.:* Marsh, *Soc.* 57, 961; 59, 648. — Federförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 51—52°. Siedep.: 158,5 bis 159,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,842 24 bei 54°/4°; Molekularrefraktion = 43,40 (Brühl). Spec. Gew. (im flüsisgen Zustande) bei t° = 0,8881 — 0,000 839 . t°. Brechungsexponent des flüssigen Camphens bei 48° n_C = 1,4555 (Wallach, *A.* 245, 210). Mol.-Verbrennungswärme = 1466,9 Cal. (Berthelot, Vieille, *A. ch.* [6] 10, 454; Stohmann, *Ph. Ch.* 10, 412). Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung (wenn e = Gewicht des Alkohols in 100 Gewichtstheilen Lösung) $[\alpha]_D$ = 53,80° — 0,03081.e. Bereitet man das Camphen durch Erhitzen von $C_{10}H_{16}$.HCl mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat auf 150°, so ist das Drehungsvermögen = 80,37°; es vermindert sich, je länger man erhitzt (Bouchardat, Lafont, *Bl.* 47, 489). Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und inaktivem Campher $C_{10}H_{16}O$ (Armstrong, Tilden, *B.* 12, 1756). Bei der Oxydation durch Salpetersäure entstehen: Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, Terephtalsäure, wenig Bernsteinsäure und Camphersäure (Marsh, Gardner, *Soc.* 69, 84). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen: Camphenglykol $C_{10}H_{18}O_2$, Camphencamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$, Camphenylsäure $C_{10}H_{16}O_3$ und ein Keton $C_9H_{14}O$. Mit Brom (+ Aetheralkohol) entstehen Bromcamphen und Camphenbromid $C_{10}H_{16}Br_2$. Verbindet sich mit Eisessig, bei 100°, zu aktivem Camphenolacetat. Beim Erwärmen mit Eisessig und Schwefelsäure (von 50 %) entsteht Isoborneolacetat. Giebt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) auf 280°, C_5H_{12} und $C_{10}H_{22}$ (?) (Berthelot, *J.* 1869, 333). Wird von Schwefelsäure sehr langsam angegriffen. Beim Zusammenreiben von Camphen mit PCl_5 entsteht ein Chlorid $C_{10}H_{15}PCl_4$, das, im Vakuum destillirt, das Chlorid $C_{10}H_{14}PCl_3$ liefert. Wasser zerlegt das Chlorid $C_{10}H_{15}PCl_4$ in zwei Camphenphosphonsäuren $C_{10}H_{17}PO_3$ und das Chlorid $C_{10}H_{14}PCl_3$ in chlorcamphenphosphonige Säure $C_{10}H_{16}ClPO_2$. Beim Erwärmen von Camphen mit viel PCl_5 entsteht ein Chlorid $C_{10}H_{14}PCl_{14}$, das, mit Wasser, Chlorcamphenphosphonsäure liefert. Verbindet sich mit 1 Mol. Salzsäure zu einem sehr unbeständigen Hydrochlorid.

b. Rechtscamphen (Austracamphen) wird aus der Salzsäureverbindung von amerikanischem Terpentinöl ebenso dargestellt wie Linkscamphen (Berthelot, *J.* 1862, 457). — Gleicht völlig dem Terecamphen; ist nur rechtsdrehend. $[\alpha]_j$ = +22°.

Salzsaures Camphen $C_{10}H_{16}$.HCl. *D.* Man leitet HCl in eine Lösung von 100 Thln. Camphen in 14 Thln. absoluten Alkohol (Riban. *A. ch.* [5] 6, 363). Ein Dihydrochlorid entsteht hierbei nicht. Beim Einleiten von 12 g Salzsäuregas in die Lösung von 10 g Isoborneol in 15 g. absol. Alkohol (Reychler, *Bl.* [3] 15, 373) (?). — Krystalle. Kann im Luftstrome oder im Salzsäurestrome sublimirt werden. Schmilzt, beim Erhitzen in einer Salzsäureatmosphäre und unter kleinem Druck, bei 147°. Schmelzp.: 149—151° (Reychler, *Bl.* [3] 15, 373). Aeußerst löslich in Ligroïn. Rechtsdrehend; in alkoholischer, 10 1/2 procentiger Lösung ist $[\alpha]_D$ = + 30,25°. Wird von kaltem Wasser langsam zersetzt; zerfällt beim Erhitzen mit 50 Thln. Wasser, im Rohr, auf 100° völlig in HCl und Camphen. Wird von alkoholischem Kali rasch in HCl und Camphen gespalten.

Camphenhydrochlorid $C_{10}H_{17}Cl$. *B.* Aus Isoborneol und PCl_5 (Jünger, Klages,

B. 29, 546). — Schmelzp.: 157°. Zerfällt, beim Kochen mit Chinolin, in HCl und Camphen. Liefert, beim Kochen mit Essigsäure, Isobornylacetat. Mit Brom entsteht Bromcamphen.

Camphenbromid $C_{10}H_{16}Br_2$. *B.* Entsteht, neben Bromcamphen $C_{10}H_{15}Br$, aus Camphen und Brom (+ Ligroïn), bei —10° (REYCHLER, *B.* 29, 900). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°.

Bromcamphen $C_{10}H_{15}Br$. *B.* Man trägt etwas mehr als 1 Mol. Brom in die Lösung von 1 Mol. Bornylchlorid, Bornylbromid oder Camphenhydrochlorid in $CHCl_3$ ein, verjagt, nach 24 Stunden, das $CHCl_3$ und destillirt den Rückstand mit 5 Thln. Chinolin (JÜNGER, KLAGES, *B.* 29, 545; vgl. WALLACH, *A.* 230, 236). Beim Destilliren des aus Camphen und Brom (+ $CHCl_3$) erhaltenen Produktes mit Chinolin (J., KL.). — Oel. Siedep.: 226—227°; 120—125° bei 35 mm; spec. Gew. = 1,265 bei 15°; n_D = 1,52605.

Dibromcamphen $C_{10}H_{14}Br_2$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Tetrabromhydrocamphen $C_{10}H_{14}Br_4$ mit Silber entstehen α- und β-Dibromcamphen, die krystallisiren (DE LA ROYÈRE, *J.* 1887, 756). α-$C_{10}H_{14}Br_2$ verbindet sich mit Brom wieder zu α-$C_{10}H_{14}Br_4$ und ebenso β-$C_{10}H_{14}Br_2$ mit Brom zu β-$C_{10}H_{14}Br_4$.

Tribromcamphen $C_{10}H_{13}Br_3$. *B.* Bei 12-stündigem Kochen von Tetrabromhydrocamphen mit alkoholischem Kali (oder $AgNO_3$) (DE LA ROYÈRE, *J.* 1887, 755). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 72—73°.

c. Inaktives α-Camphen. *D.* Man erhitzt 1 Thl. festes, salzsaures Terpentinöl mit 2 Thln. wasserfreiem Natrium- oder Kaliumacetat 80 Stunden lang auf 170° (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 371). — Gleicht völlig dem Linkscamphen. Schmelzp.: 47°; Siedep.: 157° (kor.). Verbindet sich leicht mit koncentrirter Ameisensäure zu dem Formiat $CHO_2.C_{10}H_{17}$ (S. 473). Die Lösung von 10 Thln. Camphen in 1 Thl. Vitriolöl liefert, nach eintägigem Stehen, beim Versetzen mit Wasser (und darauf folgendes Destilliren): Borneoläther $(C_{10}H_{17})_2O$, wenig Borneol und polymeres Camphen (BOUCHARDAT, LAFONT, *Bl.* [3] 11, 902).

Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. Aehnelt dem salzsauren Linkscamphen. Schmelzp.: 145° (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 372). Giebt, an kaltes Wasser und Alkohol, einen Theil seiner Salzsäure ab. Regenerirt mit alkoholischem Kali oder mit Wasser bei 100° leicht α-Camphen.

d. Inaktives β-Camphen. *D.* Man erhitzt 1 Thl. salzsaures Terpentinöl mit 5 Thln. trockenem Natriumacetat 30 Stunden lang auf 180°. Das Produkt wird fraktionnirt, die etwa bei 160° siedenden Antheile in ein Kältegemisch gebracht und das ausgeschiedene Camphen abgepresst, destillirt und aus Alkohol umkrystallisirt (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 374). — Verhält sich ganz wie das α-Champhen und ist wahrscheinlich mit diesem identisch. Bildet eine bei 147° schmelzende Salzsäureverbindung, welche mit kaltem Wasser β-Camphen regenerirt, aber beim Erhitzen mit Wasser auf 100° flüssiges Terpen liefert.

e. Borneocamphen, Camphercamphen. *B.* Beim Erhitzen von Bornylchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge auf 180° (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 383), oder mit Wasser und MgO auf 90—95° (KACHLER, *A.* 197, 96). Beim Erwärmen von Bornylchlorid mit Anilin (WALLACH, *A.* 230, 233). Entsteht, neben einem flüssigen, sich nicht mit HCl verbindenden Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$ (?), beim Erwärmen einer Lösung von Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ (S. 488), in absolutem Aether, mit Natrium (KACHLER, *A.* 197, 127; KACHLER, SPITZER, *A.* 200, 341; MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 104). Aus Borneol und $KHSO_4$ bei 200°; entsteht auch aus Borneol und P_2O_5 oder Vitriolöl, doch wird in diesem Falle das Camphen gleich weiter verändert (WALLACH, *A.* 230, 239). — Krystallmasse. Schmelzp.: 53,5—54° (BRÜHL, *B.* 25, 148); Siedep.: 160—161° (K., S.). Spec. Gew. = 0,838 08 bei 58,6°/4°; Molekularrefraktion = 43,69 (BRÜHL, *B.* 25, 165). Molek. Verbrennungswärme = 1470,3 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 412). Inaktiv; ist im geschmolzenen Zustande rechtsdrehend. Wird das Camphen aus seiner Salzsäureverbindung abgeschieden (wodurch man es vollkommen rein erhält), so dreht es nur ganz schwach nach rechts (K., S.). Wandelt sich, durch Erhitzen für sich auf 250—270° oder mit $ZnCl_2$ auf 200° oder mit P_2O_5 oder Vitriolöl, in isomere Modifikationen um. Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Camphen in Aetheralkohol entsteht flüssiges Monobromcamphen (WALLACH). Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Campher, Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$, CO_2, Essigsäure und wenig Camphersäure (K., S.). Liefert, bei mehrtägigem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure, etwas Borneol. Verbindet sich mit HCl zu Bornylchlorid.

Chlorcamphensulfonsäure $C_{10}H_{15}ClSO_3$. *B.* Die Chloride zweier Chlorcamphensulfonsäuren finden sich unter den Einwirkungsprodukten von PCl_5 auf camphersulfon-

saures Natrium (KIPPING, POPE, *Proceed. chem. soc.* No. 150, 57). Man trennt die beiden Chloride durch fraktionnirte Krystallisation. Das α-Chlorid ist weniger löslich.

a. ***α-Säure.*** Glänzende, längliche Tafeln (aus Aether). Schäumt bei 264—265° (LAPWORTH, KIPPING, *Proceed. chem. soc.* No. 168, 152). Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Chlorid $C_{10}H_{14}Cl_2SO_2 = C_{10}H_{14}Cl.SO_2Cl$. α-Modifikation. Trikline Prismen oder Tafeln (aus Ligroïn, oder aus kaltem Holzgeist). Schmelzp.: 83—84° (L., K.). Beim Erhitzen auf 160° entsteht Dichlorcamphen.

β-Modifikation. Trimetrische Täfelchen (aus heifsem Holzgeist). Schmelzp.: 87 bis 88° (L., K.). Entsteht auch bei raschem Abkühlen der geschmolzenen α-Modifikation. Geht. in der Kälte, allmählich in die α-Modifikation über.

Amid $C_{10}H_{16}ClNSO_2 = C_{10}H_{14}Cl.SO_2.NH_2$. Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 161—162° (K., P.).

Anilid $C_{16}H_{20}ClNSO_2 = C_{10}H_{14}Cl.SO_2.NH(C_6H_5)$. Flache Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 232—234° (L., K.).

b. ***β-Säure.*** Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 73—74° (LAPWORTH, KIPPING, *Proceed. chem. soc.* No. 168, 153). Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{14}Cl_2SO_2 = C_{10}H_{14}Cl.SO_2Cl$. Lange, tetragonale Nadeln (aus Methylalkohol). Schmelzp.: 83—84° (L., K.).

Amid $C_{10}H_{16}ClNSO_2 = C_{10}H_{14}Cl.SO_2.NH_2$. Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 156—157° (K., P.).

Anilid $C_{16}H_{20}ClNSO_2 = C_{10}H_{14}ClSO_2.NH(C_6H_5)$. Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 101—103° (L., K.).

Dichlorcamphen $C_{10}H_{14}Cl_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von α-Chlorcamphensulfonsäurechlorid auf 160° (KIPPING, POPE). — Farnkrautähnliche Gebilde (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 72—73°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Aethylcamphen $C_{12}H_{20} = C_{10}H_{15}.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ und Aethyljodid mit Natrium (SPITZER, *A.* 197, 133). — Flüssig. Siedep.: 197,9—199,9° (kor.) bei 742,1 mm; spec. Gew. = 0,8709 bei 20°. Riecht nach Terpentinöl. Aktiv.

Isobutylcamphen $C_{14}H_{24} = C_{10}H_{15}.CH_2.CH(CH_3)_2$. *D.* Aus Campherchlorid, Isobutylchlorid und Natrium (SPITZER). — Flüssig. Siedep.: 228—229° bei 750,4 mm; spec. Gew. = 0,8644 bei 20°. Riecht nach Terpentinöl. Linksdrehend.

20. ***Terpen*** $C_{10}H_{16}$. *B.* Durch Erhitzen vom Brom-α-Dekanaphten mit alkoholischem Kali auf 120° oder von Chlor-α-Dekanaphten mit Chinolin (SUBKOW, *Ж.* 25, 384). — Siedep : 163—164,5°; spec. Gew. = 0,8287 bei 0°.

21. ***Terpen*** $C_{10}H_{16}$. *B.* Beim Erhitzen von β-Dekanaphten mit entwässertem Kupfervitriol auf 250—280° (RUDEWITSCH, *Ж.* 25, 388). — Siedep.: 173—176°.

22. ***Terpen*** $C_{10}H_{16}$. *B.* Entsteht, neben dem Mono- und Diacetat des Menthenglykols, beim Erhitzen von Menthenglykol mit Essigsäureanhydrid (WAGNER, TOLOTSCHKO, *B.* 27, 1640). — Siedep.: 179—180°.

Die nachfolgenden Terpene dürften sich wahrscheinlich als identisch mit einer der obigen Modifikationen des Terpentinöls erweisen.

Beim Behandeln von ***Aminoamylalkohol*** mit P_2O_5 entsteht eine kleine Menge eines bei 155—165° siedenden Terpens (RADZISZEWSKI, SCHRAMM, *B.* 17, 839). $2NH_2.C_5H_{10}.OH = C_{10}H_{16} + 2NH_3 + 2H_2O$.

23. ***Camphilen.*** *B.* Beim Destilliren von salzsaurem Terpentinöl über Kalk (OPPERMANN, *P.* 22, 199). — Flüssig. Siedep.: 145° (BLANCHET, SELL, *A.* 6, 277); 156° (DUMAS, *A.* 9, 60); 135° (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 314). Spec. Gew. = 0,87 bei 15° (B., S.). Inaktiv. Bildet mit HCl krystallisirtes Terpenhydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. Verbindet sich direkt mit Chlor (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 18, 333). Giebt mit Brom eine feste und mit HJ eine flüssige Verbindung (DEVILLE, *A.* 37, 195). Liefert, beim Kochen mit Alkohol und Salpetersäure, Terpin (GERHARDT, *Grh.* 3, 625).

24. ***Chinoterpen*** $(C_{10}H_{16})_x$ s. Bd. II, S. 1861.

25. ***Citronelloterpen*** $C_{10}H_{16}$. *B.* Beim Erhitzen des Einwirkungsproduktes von PCl_5 auf Citronellal $C_{10}H_{18}O$ (S. 475) (WRIGHT, *J.* 1875, 852). — Siedep.: 168—173°.

In der ***Harzessenz*** (Destillationsprodukt des Colophoniums) finden sich zwei Terpene $C_{10}H_{16}$ (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 240).

a. α-Terpen (Pinen?). Siedep.: 154—157°. Wurde nicht rein erhalten.

b. β-Terpen (Limonen?). Siedep.: 170—173°. Linksdrehend. Absorbirt schneller Sauerstoff als gewöhnliches Terpentinöl. Liefert mit Salpetersäure Nitrotoluylsäure. Verbindet sich theilweise mit HCl. Beim Versetzen der ätherischen Lösung mit Brom entstehen Krystalle des bei 120° schmelzenden Bromids $C_{10}H_{16}Br_4$. Wirkt freies Brom auf das Terpen ein, im Dunkeln während 24 Stunden, so entsteht eine kleine Menge des krystallisirten Bromids $C_{10}H_{15}Br_3$ (Schmelzp.: 233°). Mit überschüssigem Brom und an der Sonne erhält man ein sehr dickes, orangefarbenes Oel $C_{10}H_{12}Br_4$. Mit dem gleichen Volumen Vitriolöl erzeugt das β-Terpen Cymolsulfonsäure; beim Schütteln mit $^1/_{20}$ Mol. Vitriolöl erhält man das Diterpen $C_{20}H_{32}$ (Siedep.: 305—310°), Cymol und Hydrocymol $C_{10}H_{20}$.

26. ***Likaren*** s. Linaloëöl.

27. ***Divalerylen*** s. S. 539.

2. Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$ =

$$\begin{array}{c} CH_3.CH.CH_3 \\ CH:CH.\dot{C}.CH:CH \\ CH_3.\dot{C}H.CH_2.\dot{C}H.CH_2.\dot{C}H.CH_3 \end{array}$$

. Dieselben sieden gegen 250—260°. Brechungsvermögen: Gladstone, *Soc.* 49, 617.

Sesquiterpene finden sich im Calmusöl (s. d.), im Oele von Dryobalanops camphora, Ingweröl, Hanföl, Latschenöl, Cedernöl, Cubebenöl, Knoblauchöl, Lorbeeröl, Pimentöl, Salveiöl, Santelöl.

1. ***Cadinen, Sesquiterpen.*** *V.* Im Cubebenöl (Soubeiran, Capitaine, *A.* 34, 323; Oglialoro, *G.* 5, 468; vgl. Schmidt, *Z.* 1870, 189). Im Patchouliöl, im Sadebaumöl, Galbanumöl, Kadeöl (Oleum cadinum, durch trockene Destillation des Holzes von Juniperusarten bereitet) (Wallach, *A.* 238, 80). Im Weihrauchöle, Wachholderbeeröle, Asa-foedita-Oele, Campheröle, Paracotoöle (Wallach, *A.* 271, 303). Im Ylang-Ylang-Oele (Reychler, *Bl.* [3] 11, 576). — *D.* Die bei 260—280° siedenden Antheile des Kadeöles werden in dem doppelten Volumen Aether gelöst und Salzsäuregas eingeleitet. Man lässt die ätherische Lösung an der Luft verdunsten, saugt das abgeschiedene Hydrochlorid ab, wäscht es mit kaltem Alkohol und krystallisirt es aus Essigäther um. Man zerlegt es durch Erwärmen mit dem doppelten Gewicht Anilin. Das überschüssige Anilin wird durch HCl entfernt und der Kohlenwasserstoff mit Wasserdämpfen überdestillirt (Wallach). — Flüssig. Siedep.: 274—275° (i. D.) (W.); spec. Gew. = 0,9289 bei 0° (Oglialoro); 0,918 bei 20°; Brechungsexponent n_D = 1,50647; für die Lösung in $CHCl_3$, bei p = 13,05%, t = 9,5° ist $[\alpha]_D$ = —98,56° (Wallach, *A.* 252, 150). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aether. Verharzt leicht. Versetzt man die Lösung in viel Eisessig nach und nach mit wenig Vitriolöl, so färbt sich die Lösung grün und dann indigoblau. Das frisch destillirte Cadinen zeigt diese Reaktion nur schwach; das etwas verharzte aber sehr gut. Liefert mit HCl das Hydrochlorid $C_{15}H_{24}.2HCl$.

Dihydrochlorid $C_{15}H_{24}.2HCl$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Cadinen (Oglialoro, *G.* 5, 469). Beim Schütteln von Cadinen mit dem mehrfachen Volumen Eisessig und etwas rauchender Salzsäure (Wallach, *A.* 238, 85). — Lange Nadeln (aus Aether). Rhombisch-hemiëdrische Prismen (Hintze, *A.* 238, 83). Schmelzp.: 117—118°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether. Sehr leicht löslich in heifsem Essigäther, viel weniger in kaltem. Für die Lösung in $CHCl_3$, bei p = 7,212%, t = 9,5° ist $[\alpha]_D$ = —36,82° (W., *A.* 252, 150). Zerfällt, bei $^1/_2$stündigem Kochen mit (1 Thl.) wasserfreiem Natriumacetat und (4 Thln.) Eisessig, völlig in HCl und Cadinen.

Dihydrobromid $C_{15}H_{24}.2HBr$. *D.* Man schüttelt Cadinen mit Eisessig und etwas rauchender Bromwasserstoffsäure (Wallach, *A.* 238, 25). — Nadeln. Erweicht bei 120° und schmilzt bei 124—125°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigäther. Für die Lösung in $CHCl_3$, bei p = 7,227%, t = 9,5° ist $[\alpha]_D$ = —36,13° (W., *A.* 252, 151).

Dihydrojodid $C_{15}H_{24}.2HJ$. *D.* Man schüttelt anhaltend Cadinen mit dem mehrfachen Volumen Eisessig und etwas rauchender Jodwasserstoffsäure (Wallach). — Nadeln. Schmilzt bei 105—106° unter Zersetzung. Für die Lösung in $CHCl_3$, bei p = 5,568%, t = 9,5°, ist $[\alpha]_D$ = —48,0° (W., *A.* 252, 151).

2. ***Caryophyllen.*** *V.* Im Nelkenöle (Church, *J.* 1875, 853; Wallach, *A.* 271, 298; vgl. Ettling, *A.* 9, 68; Brüning, *A.* 104, 205; Williams, *A.* 107, 242). Im Copaivaöle (Wallach). — Flüssig. Siedep.: 258—260°; spec. Gew. = 0,9085 bei 15°. n_D = 1,500 94. Liefert, mit verd. H_2SO_4, Caryophyllenhydrat $C_{15}H_{26}O$ (s. S. 513).

Nitrosylchlorid $C_{15}H_{24}NOCl$. Schwer lösliches Pulver. Zersetzt sich bei 161—163° (Wallach, *A.* 271, 295).

Caryophyllennitrosat $C_{15}H_{24}.N_2O_4$. *B.* Beim Eintragen eines Gemisches von Eisessig und konc. HNO_3 in ein auf —15° abgekühltes Gemisch von 10 ccm Nelkenöl, 9 ccm Isoamylnitrit und 16 ccm Eisessig (WALLACH, TUTTLE, *A.* 279, 391). Sobald die Mischung dunkelgrün wird, setzt man wenig absol. Alkohol zu und lässt 2 Stunden stehen. — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 148—149°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Mit Piperidin entsteht das Nitrolamin $C_{20}H_{35}N_2O$.

Piperidocaryophyllennitrolamin $C_{20}H_{34}N_2O = C_{15}H_{24}(NO).N.C_5H_{10}$. *B.* Aus Caryophyllennitrosat und Piperidin (WALLACH, TUTTLE). Schmelzp.: 141—145°.

3. ***Cedren.*** *B.* Beim Behandeln von Cederncampher $C_{15}H_{26}O$ mit P_2O_5 (WALTER, *A.* 39, 249). — Flüssig. Siedep.: 237°; Dampfdichte = 7,6 (W., *A.* 48, 37).

Dasselbe (?) Cedren findet sich, neben Cederncampher $C_{15}H_{26}O$, im **Cedernöle** (durch Destillation des Holzes von Juniperus virginiana mit Wasser bereitet). — Das Cedren siedet bei 261—262° (kor.); spec. Gew. = 0,9359 bei 15°; linksdrehend (CHAPMAN, BURGESS, *Proceed. chem. soc.* No. 168, S. 140).

4. ***Cloven.*** *B.* Bei 1/4 stündigem Kochen von Caryophyllenhydrat mit P_2O_5 (WALLACH, *A.* 271, 294). — Flüssig. Siedep.: 261—263°; spec. Gew. = 0,930 bei 18°. n_D = 1,500 66 bei 18°. Liefert, mit verd. H_2SO_4, kein Hydrat.

5. ***Conimen*** s. Elemiharz.

6. ***Cubeben.*** *B.* Bei längerem Stehen von Cubebencampher $C_{15}H_{26}O$ über H_2SO_4 oder beim Erhitzen desselben für sich auf 200—205° (SCHMIDT, *B.* 10, 189). — Siedep.: 250—260°(?). Liefert mit HJ bei 280°: C_5H_{12}, $C_{10}H_{22}$, $C_{15}H_{32}$ und andere Oele (BERTHELOT, *J.* 1869, 333).

7. ***Hanföl.*** *D.* Durch Destillation der Blätter des Hanfes (Cannabis sativa) mit Wasser (VALENTE, *G.* 11, 196). Findet sich auch in C. gigantea. — Siedep.: 120—121° bei 9 mm. $[\alpha]_D$ = —10,81°. Liefert mit HCl eine krystallisirte Verbindung.

Das ätherische Oel aus C. indica enthält ein Stearopten und Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 256°; spec. Gew. = 0,897 bei 15,3°) (VIGNOLO, *G.* 25 [2] 111).

8. ***Heveen.*** *B.* Siehe Dipentin (S. 526). — Siedet bei 255—265° (BOUCHARDAT). Es absorbirt Salzsäuregas, entsprechend der Formel $C_{15}H_{24}.HCl$, doch krystallisirt diese Verbindung nicht und ist sehr zersetzbar.

9. ***Humulen.*** *V.* Im (ätherischen) Hopfenöle (CHAPMAN, *Soc.* 67, 55, 780). — Flüssig. Siedep.: 168—173° bei 60 mm.

Nitrosit $C_{15}H_{24}.N_2O_3$. *D.* Man tröpfelt (1 Vol.) Eisessig in ein kalt gehaltenes Gemisch aus (1 Vol.) Humulen, (1 Vol.) Ligroïn und konc. wässrige Natriumnitritlösung (CH., *Soc.* 67, 782). Beim Stehen der grün gewordenen Oelschicht scheidet sich das α-Derivat ab. Aus der Mutterlauge davon krystallisirt das β-Derivat.

a. α-Derivat. Blaue Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—121°. Wandelt sich, beim Umkrystallisiren, schneller beim Kochen mit Alkohol, in das β-Derivat um. Unlöslich in Ligroïn; leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Aether.

b. β-Derivat. Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, bei 166—168°, unter Zersetzung.

Nitrosat $C_{15}H_{24}.N_2O_4$. *D.* Beim Eintröpfeln von Salpetersäure (vermischt mit dem gleichen Vol. Eisessig) in ein auf —15° abgekühltes Gemisch aus 5 Vol. Humulen, 5 Vol. Isoamylnitrit und 8 Vol. Eisessig (CHAPMAN, *Soc.* 67, 781). Man fällt durch Alkohol. — Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt, bei 162—163°, unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol und Aether.

Das **Nitrosylchloridderivat** schmilzt bei 164—165°.

Humulennitrolbenzylamin $C_{22}H_{32}N_2O = C_{15}H_{24}(NO).NH.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Humulennitrosylchlorid mit Benzylamin (CHAPMAN, *Soc.* 67, 781). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. — $C_{22}H_{32}NO.HCl$. Schmilzt, bei 187—189°, unter Zersetzung.

10. ***Icacin*** s. Elemiharz.

11. ***Leden.*** *B.* Bei schwachem Erwärmen von Ledumcampher mit H_2SO_4 (von 50%) (HJELT, *B.* 28, 3088). — Oel. Siedep.: 255°.

12. ***Patchoulin.*** *B.* Beim Behandeln von Patchoulicampher $C_{15}H_{26}O$ mit HCl (in alkoholischer Lösung), mit Essigsäure oder mit Essigsäureanhydrid (MONTGOLFIER, *Bl.* 28, 415). Bei 1 1/2 stündigem Erhitzen auf 180° von Patchoulialkohol mit Kaliumbisulfat (WALLACH, TUTTLE, *A.* 279, 394). — Flüssig. Siedep.: 254—256°. Spec. Gew. = 0,939

bei 23°. n_D = 1,500 94. $[\alpha]_D$ = —42,1°. Wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, sehr leicht in Aether und Benzol. Verbindet sich nicht mit HCl; unlöslich in H_2SO_4.

13. Sesquiterpen aus ***Santelöl*** (s. d.).

14. ***Valerylen*** $(C_5H_8)_x$. Das Valerylen C_5H_8 wandelt sich durch Schütteln mit Vitriolöl oder durch Erhitzen, im Rohr auf 250—260°, in polymere Modifikationen um.

Umwandlungsprodukte des Valerylens durch Hitze (BOUCHARDAT, *Bl.* 33, 24).

a. **Divalerylen** $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,848 bei 0°; 0,836 bei 15°; 0,802 bei 60°. Riecht nach Citronenöl. Wird von Vitriolöl oder BFl_3 polymerisirt. Giebt mit Brom das Bromid $C_{10}H_{16}.Br_2$, welches, beim Erhitzen oder beim Behandeln mit Kali in HBr, Cymol und wenig Mesitylen zerfällt (BOUCHARDAT, *J.* 1880, 448).

Hydrochlorid $C_{10}H_{16}.HCl$. *B.* Entsteht, neben dem Dihydrochlorid, beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Divalerylen. — Flüssig. Siedep.: 115—120° bei 20 mm.

Dihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$. Bei der Destillation des mit HCl gesättigten Divalerylens im luftverdünnten Raume geht bei 125—140° (bei 20 mm) ein flüssiges Dihydrochlorid über, das bei —14° nicht erstarrt. Der Rückstand von der Destillation erstarrt beim Eintragen einer Spur von Citronenöldihydrochlorid und bildet dann bei 25° schmelzende Krystalle $C_{10}H_{16}.2HCl$. Dieses feste Divalerylendihydrochlorid ist isomorph und vielleicht identisch mit der analogen Citronenölverbindung.

Divalerylenmono- und Dihydrochlorid geben, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, dasselbe Terpineol.

b. **Trivalerylen** $C_{15}H_{24}$. Siedep.: 240—250°.

c. Zähflüssige, unterhalb 300° siedende Produkte und ein dem Tetraterebenten ähnelndes Harz.

Umwandlungsprodukte des Valerylens durch Vitriolöl (REBOUL, *A.* 143, 373). a. **Trivalerylen** $C_{15}H_{24}$. Gelbliches Oel. Siedep.: 265—275°; spec. Gew. = 0,862 bei 15°. Riecht nach Terpentinöl.

b. Feste, oberhalb 350° siedende **Polyvalerylene**.

15. ***Sesquiterpen.*** *B.* Beim Erhitzen von Guajol $C_{15}H_{26}O$ mit $ZnCl_2$ auf 180° (WALLACH, TUTTLE, *A.* 279, 397). — Oel. Siedep.: 124—128°. Spec. Gew. = 0,910 bei 20°. n_D = 1,501 14. Ist, frisch bereitet, blau; die Färbung verschwindet beim Kochen mit Natrium.

Tetrahydrosesquiterpen $C_{15}H_{28}$. *B.* Bei 15stündigem Erhitzen auf 180—200° von 5 g Codinendihydrochlorid $C_{15}H_{24}.2HCl$ mit 10 ccm HJ (spec. Gew. = 1,96) (WALLACH, *A.* 271, 296). — Flüssig. Siedep.: 257—261°; spec. Gew. = 0,872 bei 18°; n_D = 1,474 39.

3. Diterpene $C_{20}H_{32}$. Siedepunkt oberhalb 300°.

Diterpene finden sich im Copaivalbalsam.

1. ***Camphotereben.*** *B.* Bei der Destillation des Einwirkungsproduktes von NH_3 auf Camphersäurechlorid mit P_2O_5 (BALLO, *A.* 197, 326). — Gelbliches Oel. Siedep.: 260 bis 280°. Dampfdichte = 9,6 (ber. = 9,4). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. ***Colophen.*** *B.* Beim Behandeln von Terpentinöl mit Vitriolöl (DEVILLE, *A.* 37, 192), von Terpentinöl oder Terpin mit P_2O_5 (DEVILLE, *A.* 71, 350). Bei der Destillation von Colophonium (DEVILLE, *A.* 37, 193). — Hellgelbes, klebriges Oel. Siedep.: 318—320° (kor.) (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 40). Dampfdichte bei 288° und 120 mm = 8,3 (ber. = 9,4) (RIBAN). Verschluckt Salzsäuregas unter Erwärmen, giebt aber an Kreide wieder alle Salzsäure ab.

Destillirt man das Rohprodukt der Einwirkung von Vitriolöl auf Terpentinöl mit Wasserdämpfen, so geht Rohtereben (Terpilen, Camphen, Cymol) über. Zurück bleibt Rohcolophen, das bei der Destillation ebenfalls Camphen, Terpilen, Cymol und den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ ausgiebt (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1755).

3. ***Copaivabalsamöl.*** Siedep.: 252—256°; spec. Gew. = 0,8978 bei 24° (LEVY, ENGLÄNDER, *A.* 242, 191; vgl. BLANCHET, *A.* 7, 157; SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 321; STRAUSS, *A.* 148, 151). Löslich in 3 Thln. absoluten Alkohols (STR.). Linksdrehend. Dampfdichte = 9,5° (STR.). Liefert mit Chromsäuregemisch: Essigsäure und a-Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$. Identisch mit dem Kohlenwasserstoff aus Santalol und P_2O_5 (?).

Hydrochlorid $C_{20}H_{32}.4HCl$. Kurze, rektanguläre Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54° (BLANCHET); 77° (SOUBEIRAN, CAPITAINE). Verliert sehr leicht Salzsäure.

Das Oel aus Maracaibobalsam ist ein Terpen $C_{20}H_{32}$. Siedep.: 250—260°; spec. Gew. = 0,892 bei 17°. Färbt sich, beim Sättigen mit Salzsäuregas, dunkelviolettblau, giebt aber kein krystallisirtes Hydrochlorid. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Terephtalsäure (BRIX, *M.* 2, 507).

Copaivaölhydrat $3C_{20}H_{32} + H_2O$. *B.* Beim Destilliren von wasserhaltigem Copaivaöl über Natrium geht anfangs farbloses Diterpen $C_{20}H_{32}$, dann das blaue Hydrat über. Durch P_2O_5 entwässertes Copaivaöl liefert, unter diesen Verhältnissen, kein Hydrat (BRIX, *M.* 2, 511). — Dunkelblaues, in dünneren Schichten blauviolettes Oel. Siedep.: 252—260°. Leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol und fetten Oelen. Liefert, beim Destilliren über P_2O_5, Diterpen $C_{20}H_{32}$ (Siedep.: 250—260°). Wird von Chromsäuregemisch schwerer oxydirt als das Diterpen und liefert etwas Terephtalsäure.

Aus einem brasilianischen Copaivabalsam isolirte POSSELT (*A.* 69, 69) ein ätherisches Oel $(C_{10}H_{16})_x$, das bei 252° siedete und ein spec. Gew. = 0,91 hatte. Es löste sich schwer in absolutem Alkohol, absorbirte lebhaft HCl, gab aber keine krystallisirte Verbindung.

4. Terpen aus **Dammara australis** s. Kauricopal.

5. ***Diterpilen.*** *B.* Bei längerem Stehen von 2 Thn. „Citren" (aus Citronenöl) mit 1 Thl. Ameisensäure oder bei 18stündigem Erhitzen dieses Gemisches auf 100° (LAFONT, *A. ch.* [6] 15, 174). Linksdrehendes Diterpilen entsteht bei mehrwöchentlichem Stehen oder bei 12stündigem Erhitzen auf 100° von rechtsdrehendem Terpentinöl mit krystallisirter Ameisensäure (LAFONT, *A. ch.* [6] 15, 191). — Zähflüssig. Siedep.: 210—212° bei 40 mm; spec. Gew. = 0,9404 bei 0°. Inaktiv. Absorbirt, in ätherischer Lösung, 1 Mol. HCl, unter Bildung der teigigen Verbindung $C_{20}H_{32}.HCl$. Verharzt an der Luft.

Identisch mit Colophen (?).

6. ***Dicinen.*** *B.* Siehe Cinen (HELL, STÜRCKE, *B.* 17, 1973). — Gelbliches Oel. Siedep.: 328—333°. Dampfdichte = 9,15 (ber. = 9,4).

7. ***Metaterebenten*** $C_{20}H_{32}$ (?). *B.* Entsteht, neben Isoterebenten, beim Erhitzen von Terpentinöl auf 300° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 39, 19). — Gelb, zähflüssig. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Spec. Gew. = 0,913 bei 20°. Linksdrehend. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft und geht dann in ein Harz über. Absorbirt Salzsäuregas.

Das aus rechtsdrehendem Terpentinöl auf die gleiche Weise dargestellte Meta-Australen siedet nach BERTHELOT bei 360° und hat ein spec. Gew. = 0,91.

8. ***Paracajeputen.*** *B.* Entsteht, neben Pinen und Limonen, beim Behandeln von Cajeputöl mit P_2O_5 (SCHMIDT, *J.* 1860, 481). — Citronengelbe, klebrige Masse. Siedep.: 310—316°. Fluorescirt blau. Unlöslich in Alkohol und Terpentinöl, löslich in Aether.

4. Triterpene $C_{30}H_{48}$.

1. ***d-α-Amyrilen.*** a. α-Amyrilen. *B.* Aus α-Amyrin $C_{30}H_{50}O$ und PCl_5 (VESTERBERG, *B.* 20, 1244). — Trimetrische Prismen (aus Aether) (BÄCKSTRÖM, *B.* 20, 1244). Schmelzp.: 134—135°. Rechtsdrehend; für die Lösung von 4 g in 100 ccm Benzol ist $[\alpha]_D$ = 109,48°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, leicht in Ligroïn und Benzol (V., *B.* 24, 3834). Geht, beim Stehen mit P_2O_5 (und Benzol), in l-α-Amyrilen über. Bei der Oxydation mit CrO_3 + Eisessig entsteht α-Amyron $C_{30}H_{48}O$.

b. l-α-Amyrilen. *B.* Beim Stehen einer Lösung von d-α-Amyrilen in Benzol mit P_2O_5 (VESTERBERG, *B.* 24, 3835). — Trimetrische (BÄCKSTRÖM, *B.* 24, 3835) Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 193—194°. Für eine Lösung von 0,1829 g in 21 ccm Benzol ist $[\alpha]_D$ = —104,9°. Schwer löslich in Aether, leichter in heifsem Ligroïn. 1 Thl. löst sich bei 5° in 59 Thln. Benzol (MAUZILIUS, *B.* 24, 3835).

2. ***β-Amyrilen.*** *B.* Aus β-Amyrin und PCl_5 (VESTERBERG). — Lange, schmale trimetrische (BÄCKSTRÖM, *B.* 20, 1245) Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 175—178°. Rechtsdrehend; für die Lösung von 1,515 g in 100 ccm Benzol ist $[\alpha]_D$ = 112,19°. Fast unlöslich in Alkohol und Eisessig; in Aether viel schwerer löslich als d-α-Amyrilen.

3. Beim Behandeln des Galbanumöls (MÖSSMER, *A.* 119, 263) oder des blauen Römisch-Kamillenöles (KACHLER, *B.* 4, 39) mit Kalium entsteht ein bei 255° siedender ***Kohlenwasserstoff*** $C_{30}H_{48}$ (Dampfdichte = 14,8; ber. = 14,1).

5. Tetraterpen $C_{40}H_{64}$. *B.* Entsteht, neben Colophen, beim Schütteln von (linksdrehendem) Terpentinöl mit $SbCl_3$, unter Vermeidung einer Erwärmung oberhalb 50°

(RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 42). Man bringt die Masse in überschüssigen, absoluten Alkohol und behandelt das Ungelöste mit Aether, wodurch das Tetraterebenten in Lösung geht. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand 1 Stunde lang im Vakuum auf 240° erhitzt, um die letzten Spuren Colophen zu vertreiben. — Durchsichtige, amorphe Masse, von muscheligem Bruche. Schmilzt oberhalb 100°; verflüchtigt sich nicht bei 350°. Spec. Gew. = 0,977. Fast unlöslich in absolutem Alkohol, löslich in Aether, CS_2, Benzol, Ligroïn, Terpentinöl. Die Lösung in Aetheralkohol ist linksdrehend. Zerfällt bei der Destillation in Colophen (Siedep.: 318—320°) und β-Isoterebenten (Siedep.: 176°). Oxydirt sich rasch an der Luft.

Hydrochlorid $C_{40}H_{64}.HCl$. *D.* Durch Ueberleiten von HCl über gepulvertes Tetraterebenten (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 47).

Dihydrochlorid $C_{40}H_{64}.2HCl$. *D.* Durch Einleiten von HCl in eine abgekühlte, ätherische Lösung von Tetraterebenten (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 46). — Fest, amorph.

Dihydrobromid $C_{40}H_{64}.2HBr$. Amorph (RIBAN, *A. ch.* [5] 6, 47).

6. Aetherische Oele wesentlich aus Terpenen $C_{10}H_{16}$ oder Polyterpenen $(C_{10}H_{16})x$ bestehend. 1. Das Oel der Früchte von **Abies Reginae Amaliae** (Arcadien) siedet bei 156—192° und entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$. Es verharzt leicht an der Luft und giebt mit HCl eine flüssige Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ (BUCHNER, THIEL, *J.* 1864, 536).

2. Oel der Wurzel von **Angelica Archangelica**. Hält: 1. ein bei 158° siedendes Terpen, vom spec. Gew. = 0,8609 bei 16,5°, das 1 HCl absorbirt. — 2. als Hauptprodukt ein bei 171—175° siedendes Terpen (Phellandren?), vom spec. Gew. = 0,8504 bei 16,5°, das mit HCl eine bei 127° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ liefert. — 3. ein bei 250° siedendes Terpen (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1741).

Nach NAUDIN (*Bl.* 39, 407) besteht das Oel zu 3/4 aus β-Terebangelen $C_{10}H_{16}$, Siedep.: 166° (i. D.); spec. Gew. = 0,870 bei 0°. Rechtsdrehend. Liefert mit HCl ein flüssiges Hydrochlorid $C_{10}H_6.HCl$. Das Terebangelen lässt sich nur im Vakuum unzersetzt destilliren. Beim wiederholten Destilliren an der Luft, namentlich über Natrium, polymerisirt es sich. Durch Stehen am Lichte verdickt es sich.

Das Oel der Samen von Angelica Archangelica besteht wesentlich aus α-Terebangelen $C_{10}H_{16}$, Siedep.: 175°; spec. Gew. = 0,833 bei 0°; $[\alpha]_D$ = + 25,16° (NAUDIN, *J.* 1881, 1025). Wird von Chlor oder Brom in Cymol übergeführt.

Das Oel der Früchte von Angelica Archangelica *L.* besteht wesentlich aus Phellandren (?) und hält daneben, wahrscheinlich im freien Zustande, Methyläthylessigsäure (R. MÜLLER, *B.* 14, 2476) und kleine Mengen eines Esters der Oxypentadekylsäure $C_{15}H_{30}O_3$ (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 29, 1811). Nach NAUDIN (*Bl.* 37, 108) sieden 70% des Angelikaöls bei 174—184°, 25% bei 184—330°. Ueber 330° geht ein blaues Oel über.

3. **Anisöl.** Das russische Anisöl besteht wesentlich aus Anethol (s. Bd. II, S. 850) und enthält daneben kleine Mengen Fenchon, Esdragol (s. Bd. II, S. 850), Anissäure, Anisaldehyd, Anisketon $C_{10}H_{10}O_2$ (?) (Siedep.: 263°) und Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (BOUCHARDAT, TARDY, *Bl.* [3] 15, 612).

Sternanisöl (aus den Früchten von Illicium anisatum) hält, außer Anethol, kleine Mengen Hydrochinonmonoäthyläther, Safrol, Terpen u. A. (OSWALD, *Privatmitth.*).

4. **Apfelsinenschalenöl.** Besteht aus Limonen (vgl. VÖLCKEL, *A.* 39, 120). Enthält wenig Geranial (SEMMLER, *B.* 24, 202).

5. Oel aus dem Kraute von **Athamanta oroselinum** $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 163°; spec. Gew. = 0,843 (SCHNEDERMANN, WINKLER, *A.* 51, 336).

$C_{10}H_{16}.HCl$. Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 190°.

6. **Bergamottöl.** Wird durch Auspressen der frischen Fruchtschalen von Citrus Bergamia *Risso* bereitet. Hält Limonen, Dipentin, Linalool $C_{10}H_{18}O$ und Linaloolacetat (OHME, *A.* 31, 317; vgl. DEVILLE, *A.* 71, 358).

7. **Bernsteinöl.** *B.* Bei der trockenen Destillation des Bernsteins (ELSNER, *J. pr.* [2] 26, 79). Das durch Alkalien von beigemengten Säuren befreite Oel (MARSSON, *J.* 1850, 494) besteht aus einem Gemenge von Terpenen, das von 130—400° siedet (PELLETIER, WALTER, *Berz. Jahresb.* 24, 619). — Der bei 160—170° siedende Antheil entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$, verbindet sich aber nicht mit HCl (DOEPPING, *A.* 54, 241). Durch Schütteln des Oeles mit Vitriolöl geht es in bei 190—200° und 210—220° siedende Polyterpene über (DOEPPING).

8. **Calmusöl.** Das ätherische Oel aus der Wurzel von Acorus calamus besteht wesentlich aus einem bei 255—258° und wenig eines bei 158—159° siedenden Terpens (KURBATOW, *A.* 173, 4).

a. Terpen $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 158—159°; spec. Gew. = 0,8793 bei 0°. Bildet mit HCl eine krystallisirte, bei 63° schmelzende Verbindung.

b. Terpen $C_{15}H_{24}$ (?). Flüssig. Siedep.: 255—258°; spec. Gew. = 0,942 bei 0°; 0,9323 bei 14°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. Verbindet sich nicht mit HCl.

9. **Campheröl.** Das flüchtige Oel von Cinnamomum camphora besteht aus einer Auflösung von Campher in Cinen (Lallemand, *A.* 114, 196; Wallach, *A.* 227, 296).

Das flüchtige Oel von **Dryobalanops camphora** (Sumatra) hält eine kleine Menge eines bei 180—190° siedenden Terpens $C_{10}H_{16}$, das rechtsdrehend ist und ein spec. Gew. = 0,86 bei 15° hat. Es giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung. Daneben ist im Oele ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ enthalten, vom Siedep.: 260°; spec. Gew. = 0,90—0,921 bei 20°. Dasselbe liefert mit HCl die Verbindung $C_{15}H_{24}.2HCl$, welche aus Aetheralkohol in vierseitigen Prismen krystallisirt; Schmelzp.: 125°. Mit alkoholischem Kali wird daraus wieder dasselbe Sesquiterpen regenerirt.

10. **Cicuten** *V.* Im ätherischen Oele aus der Wurzel von Cicuta virosa (Ankum, *Z.* 1869, 248). — Siedep.: 166°. Rechtsdrehend. Liefert Terpinhydrat. Verbindet sich mit HCl zu einer flüssigen Verbindung, die im Kältegemisch erstarrt. Mit Chlor entsteht ein dickflüssiges Produkt $C_{10}H_{12}Cl_4$.

11. **Citronenöl.** Wird durch Auspressen der Schalen von Citrus Limonum *Risso* bereitet (in Sicilien) (Blanchet, Sell, *A.* 6, 281; Berthelot, *A.* 88, 346; Soubeiran, Capitaine, *A.* 34, 317; Regnault, *J.* 1863, 70; *A.* 52, 171; *J.* 1860, 40; Deville, *A.* 71, 348) Hält Pinen und Limonen (Wallach, *A.* 227, 290), 3% Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 240—242°) (Oliveri, *G.* 21, 322), etwas Cymol (Bouchardat, Lafont, *Bl.* 44, 460), Polyterpene u. a. Körper (Tilden, *J.* 1879, 943) und aufserdem Geranial und Citronellal (Döbner, *B.* 27, 354, 2026).

Bleibt Citronenöl längere Zeit mit Luft stehen, so scheidet es sauerstoffhaltige Krystalle ab, die bei 46° (Mulder, *A.* 31, 69), über 100° (Berthelot, *A.* 88, 346) schmelzen und sublimirbar sind. Die Krystalle sind fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in heifsem Weingeist und verbinden sich nicht mit HCl.

Das Oel aus den Fruchtschalen von **Citrus bigaradia** sinensis und Citr. big. myrtifolia hält ein bei 178° siedendes Terpen; spec. Gew. = 0,852 bei 10°. Stark rechtsdrehend. Liefert Terpinhydrat. Giebt mit koncentrirter Salzsäure eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$ (Luca, *J.* 1857, 481).

Oel aus den Blättern von **Citrus Limonum** $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 166—168°; spec. Gew. = 0,8549 bei 19,5° (Gladstone, *J.* 1872, 813).

Oel aus der Rinde der Früchte von **Citrus Lumia** (Calabrien, Sicilien) $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,853 bei 18°. Rechtsdrehend. Wenig löslich in Alkohol. Bildet Terpinkrystalle. Giebt mit Salzsäure die krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$.

Oel von **Citrus Limetta** s. Limettöl.

12. **Dostenöl.** *D.* Durch Destillation des blühenden Krautes von Origanum vulgare *L.* mit Wasser. — Siedep.: 161°; spec. Gew. = 0,8673 (Kane, *A.* 32, 285).

Im Oele aus **Origanum hirtum** fand Jahns (*J.* 1879, 942) mehrere Terpene und Carvakrol.

13. **Elemiöl.** *D.* Durch Destillation von Elemiharz mit Wasser. Hält d-Phellandren und Dipentin (Wallach, *A.* 252, 102; vgl. Stenhouse, *A.* 35, 305; Deville, *A.* 71, 352).

14. Oel von **Erechthites hieracifolia** *Rafin.* Hält ein bei 175° siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$; spec. Gew. = 0,8385 bei 18,5° (Beilstein, Wiegand, *B.* 15, 2854). Absorbirt 1 Mol. HCl, ohne eine krystallisirte Verbindung zu liefern.

Der bei 240—310° siedende Antheil entspricht, nach dem Destilliren über Natrium, der Formel $C_{10}H_{16}$.

15. **Erigeronöl.** Stammt von Erigeron canadense ab. Besteht wesentlich aus Hesperiden (Beilstein, Wiegand, *B.* 15, 2854; Wallach, *A.* 227, 292).

16. **Galbanumöl.** $C_{10}H_{16}$. *D.* Durch Destillation des Galbanumharzes mit Wasser (Mössmer, *A.* 119, 257). — Flüssig. Siedep.: 160—161°; spec. Gew. = 0,8842 bei 9°. Rechtsdrehend. Giebt kein Terpinhydrat. Liefert mit Salzsäuregas eine krystallisirte Verbindung. Aufserdem enthält Galbanumöl noch Cadinen (S. 537).

17. Terpen des Harzes von **Gardenia lucida** (Stenhouse, Groves, *A.* 200, 315). Siedep.: 158°. — Im ätherischen Oele des Harzes ist daneben noch ein bei 255° siedender Antheil enthalten.

18. **Gomartöl** $C_{10}H_{16}$. *D.* Durch Destillation des Gomartharzes (von Bursera gummifera *L.* — Antillen) mit Wasser (Deville, *A.* 71, 354). — Riecht wie Terpentinöl. $C_{10}H_{16}.2HCl$. Seideglänzende Nadeln.

19. **Gurjunbalsamöl.** *D.* Durch Destillation des Gurjunbalsams mit Wasser (WERNER, *J.* 1862, 461). — Siedep.: 255°; spec. Gew. = 0,9044 bei 15°.

20. **Ingweröl.** *D.* Durch Destillation des Ingwers mit Wasser. — Hält ein bei 246° siedendes Terpen ($C_{15}H_{24}$?), spec. Gew. = 0,893, neben wenig eines sauerstoffhaltigen Körpers (PAPOUSEK, *A.* 84, 352). — $C_{10}H_{16}.HCl$ (?). Flüssig; wird durch Einleiten von HCl in rohes Ingweröl erhalten.

21. **Latschenöl.** *D.* Durch Destillation der jungen Zweige (sammt den Nadeln) der Krummföhre (Latsche, Pinus Pumilio *Haenke*) (bayerische Alpen) mit Wasser. — Hält Links-Borneolacetat, Links-Pinen, Links-Phellandren und Sesquiterpen (ATTERBERG, *B.* 14, 2531; BERTRAM, WALBAUM, *B.* 26 [2] 685; BUCHNER, *J.* 1860, 478).

In einem Oele, das Jahre lang gestanden hatte, beobachtete DRAGENDORFF (*J.* 1879, 946) die Bildung eines krystallisirten Harzes $C_{20}H_{30}O_8$.

Das Fichtennadelöl besteht aus Pinen und Dipentin (WALLACH, *A* 227, 287). Bestandtheile der Fichtennadelöle aus Abies pectinata, Picea vulgaris, Pinus sylvestris: BERTRAM, WALBAUM, *B.* 26 [2] 684.

22. **Limettöl.** *D.* Durch Auspressen der Fruchtschalen von Citrus Limetta (Westindien). Hält Rechts-Limonen, Links-Linalol und Links-Linalolacetat (GILDEMEISTER, *Privatmitth.*; vergl. PIESSE, WRIGHT, *J.* 1877, 957).

Das rohe Limettöl giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Ameisensäure, Essigsäure und Limettsäure (VOHL, *J.* 1853, 516).

23. **Lorbeeröl aus Guiana.** Wird durch Einschnitte aus einer Ocotea-Art bereitet. Es besteht aus zwei isomeren Terpenen. Mit Alkohol und Salpetersäure liefert es Terpinhydrat (Schmelzp.: 150°) (STENHOUSE, *A.* 44, 309; 50, 155).

24. **Majoranöl** wird durch Destillation des Krautes von Origanum majorana *L.* bereitet. Hält: a. ein Terpen $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 178° (i. D.); spec. Gew. = 0,8463 bei 18,5° Absorbirt (1 Mol.) Salzsäuregas, ohne eine feste Verbindung abzuscheiden (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 2855). — b. Der, nach wiederholtem Destilliren über Natrium, bei 200—220° siedende Antheil entspricht der Formel $C_{15}H_{26}O$ (B., W.). — Längere Zeit mit Luft in Berührung, scheidet es Krystalle $C_{14}H_{30}O_5$ (?) ab, die sich in Alkohol, Aether, kochendem Wasser, Alkalien und Säuren lösen und beim Erhitzen sublimiren (MULDER, *A.* 31, 69).

25. **Muskatblüthenöl** (Macisöl), aus den Blüthen von Myristica officinalis *L.* bereitet (SCHACHT, *J.* 1862, 461). Hält Pinen (WALLACH, *A.* 227, 288; 252, 105; SEMMLER, *B.* 23, 1805) und Myristicin $C_{12}H_{14}O_3$.

Das Muskatnussöl (Ol. Myristicae aethereum) hält wesentlich ein bei 163—164° (kor.) siedendes Terpen $C_{10}H_{16}$ und daneben etwas Cymol (?) (WRIGHT, *B.* 6, 147). Linksdrehend (CLOËZ, *A.* 131, 211); spec. Gew. = 0,8611 bei 15° (SEMMLER, *B.* 23, 1804). Es liefert kein Terpinhydrat. Mit HCl giebt es eine flüssige, bei 194° siedende Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$, die inaktiv ist; spec. Gew. = 0,9827 bei 15° (C.). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure, etwas Toluylsäure und Terephtalsäure und eine Säure $C_{20}H_{26}O_{16}.2H_2O$ (W.).

Muskatnussöl enthält aufserdem (2 %) eines bei 300° nicht flüchtigen Harzes $C_{40}H_{56}O_5$, zwei Oele $(C_{10}H_{13}O_2)_n$ (Siedep.: 260—280° und 280—290°) und eine mit Campher isomere Verbindung (WRIGHT).

26. **Myrtenöl**, aus den Blättern, Blüthen und frischen Früchten von Myrtus communis bereitet (GLADSTONE, *J.* 1863, 548), ist ein Gemisch aus Camphen und Pinen (?) (BRÜHL, *B.* 21, 163).

27. **Oliben.** *D.* Durch Destillation des Weihrauches mit Wasser (KURBATOW, *A.* 173, 2). — Hält Links-Pinen und etwas Dipentin (WALLACH, *A.* 258, 181). Der über 175° siedende, unbedeutende Antheil des Weihrauches ist sauerstoffhaltig.

28. **Pappelöl.** *D.* Durch Destillation der Pappelknospen mit Wasser (PICCARD, *B.* 6, 890). — Das Aroma der Pappelknospen rührt vom Pappelöl her. Siedep.: 260—261°; spec. Gew. = 0,9002.

29. **Petersilienöl.** *D.* Durch Destillation der Petersiliensamen mit Wasser. — Hält Pinen (?) (GERICHTEN, *B.* 9, 259; vgl. LOEWIG, WEIDMANN, *P.* 46, 53; SAUER, GRÜNLING, *A.* 208, 75 und Apiol (s. Bd. II, S. 1034).

30. (Mitcham-) **Pfefferminzöl** (aus Mentha piperita). Hält, aufser Menthol, Links-Limonen, Rechts-Menthon $C_{10}H_{18}O$, wenig Pinen und Menthen $C_{10}H_{18}$ (ANDRES, ANDREJEW, *Ж.* 23, 37).

31. **Pfefferöl.** *D.* Durch Destillation des schwarzen Pfeffers mit Wasser (DUMAS, *A.* 15, 159; SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 327). Hält Phellandren und Cadinen (?).

Aus den **Pomeranzenblüthen** wird das Neroliöl (Oleum Naphae) bereitet. Das aus frischen, unreifen Pomeranzen gewonnene Oel heifst Petit-grain-Oel. Das Neroliöl enthält Limonen, Nerolol $C_{10}H_{18}O$, Nerololacetat und Geraniol (TIEMANN, SEMMLER, *B.* 26, 2711; vgl. GLADSTONE, *J.* 1863, 549).

32. **Pomeranzenschalenöl** (Oleum Aurantii corticis) wird theils durch Auspressen, theils durch Destillation aus den frischen Pomeranzenschalen (Citrus aurantium var. amara *L.*) gewonnen. Das durch Auspressen gewonnene Oel heifst Portugalöl. — Hält Limonen und Geranial.

33. Das **Quendelöl** (aus dem Kraut von Thymus Serpyllum) besteht fast ganz aus einem Terpen (GLADSTONE). — Bestandtheile des Oeles: BURI, *J.* 1878, 981.

34. **Rosenholzöl** (von Convolvulus scoparius) besteht zu $^4/_5$ aus einem bei 249° siedenden Terpen, das nach Rosen und Santelholz riecht (GLADSTONE).

35. **Sadebaumöl** (Oleum Sabinae). Wird aus den jungen, frischen Zweigen von Juniperus Sabina *L.* bereitet (DUMAS, *A.* 15, 159). — Hält Pinen und Cadinen (?). Liefert mit Chromsäuregemisch: Essigsäure, Terephtalsäure und Terebinsäure, aber keine Terpenylsäure (LEVY, *B.* 18, 3207).

36. **Safranöl.** *V.* Durch Destillation des Safrans mit Wasser bereitet (KAYSER, *B.* 17, 2230). — *B.* Beim Erwärmen von Pikrocrocin mit Säuren oder Alkalien (KAYSER, *B.* 17, 2233). — Riecht stark nach Safran. Oxydirt sich rasch an der Luft.

37. **Templinöl** (Tannenzapfenöl). *D.* Wird (in der Schweiz) durch Destillation der zerkleinerten, im August und September gesammelten Zapfen der Weifstanne (Pinus picea *L.*) bereitet (FLÜCKIGER, *J.* 1855, 642). — Bestandtheile wie im Latschenöle (?) (s. d.).

38. **Tolen.** *D.* Durch Destillation des Tolubalsams mit Wasser. — Siedep.: 170° (DEVILLE, *A.* 44, 304; SCHARLING, *A.* 97, 73); 154—160°; spec. Gew. = 0,858 bei 10° (KOPP, *A.* 64, 372). Absorbirt sehr leicht Sauerstoff aus der Luft und verharzt.

39. **Wachholderöl** (Oleum Ligni Juniperi). *D.* Durch Destillation des Holzes, der Zweige und Blätter von Juniperus communis *L.* (BLANCHET, *A.* 7, 165; SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 325). Hält Pinen (WALLACH, *A.* 227, 288) und Cadinen (?). Verhalten des Wachholderöls gegen alkoholisches Kali: BARTH, *Z.* 1867, 509.

40. **Xanthoxylen** $C_{10}H_{16}$. *V.* Im ätherischen Oele aus den Samen des japanischen Pfeffers (der Frucht von Xanthoxylum piperitum *De Cand.* (STENHOUSE, *A.* 104, 237). — Siedep.: 162°. Das Oel hält aufser anderen Geranial (?).

B. Aetherische Oele.

Als „ätherische Oele" bezeichnet man, zum Unterschiede von den „fetten Oelen", jene flüchtigen Flüssigkeiten, welche durch Destillation mit Wasserdämpfen aus verschiedenen Pflanzentheilen gewonnen werden. Die fetten Oele verflüchtigen sich nicht mit Wasserdämpfen und hinterlassen auf Papier einen bleibenden Fettfleck. Die ätherischen Oele erzeugen ebenfalls auf Papier Fettflecke, die aber nach einiger Zeit verschwinden, vorausgesetzt, dass nicht das ätherische Oel, infolge von Oxydation an der Luft, nicht flüchtige Bestandtheile beigemengt enthält. Die ätherischen Oele finden sich am häufigsten in den Blüthen und Früchten der Pflanzen, seltener in Stengeln und Blättern und am seltensten in den Wurzeln. Reich an ätherischem Oel sind die Labiaten, Umbelliferen und Cruciferen; letztere enthalten meist schwefelhaltige Oele. Je heifser das Klima, und je sonniger der Standort ist, um so mehr ätherisches Oel enthalten die Pflanzen. Die ätherischen Oele haben einen hohen Siedepunkt (nicht unter 155—160°), verflüchtigen sich aber dennoch leicht mit Wasserdämpfen. Sie sind alle durch einen besonderen Geruch ausgezeichnet und finden deshalb in der Parfümerie eine ausgedehnte Verwendung. Zur Gewinnung der Oele unterwirft man die Pflanzen der Destillation mit Wasser (bei hochsiedenden Oelen unter Zusatz von Kochsalz) und fängt das Destillat in sog. florentiner Flaschen auf, d. h. Flaschen mit einem vom Boden aufsteigenden Ableitungsrohre. Während sich in der Flasche das specifisch leichte Oel ansammelt, fliefst aus dem Seitenrohre das Wasser ab. Bei einigen ölreichen Pflanzen (Aurantieen) gewinnt man das ätherische Oel durch Pressen (Bergamottöl, Citronenöl u. s. w.). Sind die Pflanzen sehr arm an Riechstoffen, so werden sie mit Fetten oder mit Paraffin ausgezogen. Die Riechstoffe gehen dann in das Paraffin über und können demselben, durch Ausschütteln mit Alkohol, entzogen werden. Die Zusammensetzung der ätherischen Oele ist eine sehr wechselnde. Am häufigsten kommen in denselben Terpene $C_{10}H_{16}$ vor; manche Oele bestehen fast nur aus Terpenen. Völlig terpenfreie Oele sind sehr selten (Rosenöl). Die

neben den Terpenen in den Oelen vorkommenden Körper gehören den verschiedensten Körperklassen an: Phenole sind im Thymianöl, Kümmelöl und Nelkenöl enthalten, ein Keton im Rautenöl, ein Aldehyd im Zimmtöl, eine Säure im Baldrianöl, zusammengesetzte Aether im Römischkamillenöl u. s. w. Die terpenhaltigen Oele absorbiren meist sehr leicht Sauerstoff an der Luft und verharzen. Ein Zusatz von Alkohol macht die Oele haltbarer; man begegnet daher häufig einem Alkoholgehalt in den käuflichen, ätherischen Oele. Manche Oele scheiden in der Kälte feste Stoffe — Stearoptene — aus, die flüssigen Antheile heifsen dann Elaeoptene.

Specifisches Gewicht verschiedener Oele: SCHIMMEL, *Fr.* 26, 756.

Jodzahl der ätherischen Oele: BARENTHIN, *Fr.* 26, 755.

Bestimmung der „Carbonylzahl" (des —CO—) in ätherischen Oelen (durch Titriren mit Phenylhydrazin): BENEDIKT, STACHE, *M.* 14, 270.

1. Das Oel aus **Asa foedita** enthält zwei Terpene und einen Körper $(C_{10}H_{16}O)_x$, aus welchem Natrium ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (flüssig, Siedep.: 123° bei 9 mm) abscheidet (SEMMLER, *B.* 23, 3531), und zwei ölige Körper $C_7H_{14}S_2$ und $C_{11}H_{20}S_2$.

Das Oel $C_7H_{14}S_2$ siedet nicht ganz unzersetzt bei 210—212°; siedet unzersetzt bei 83 bis 84° bei 9 mm; spec. Gew. = 0,9721 bei 15°; bei l = 1 dm ist α = — 12,5° (SEMMLER, *B.* 24, 78). Wird von HgO nicht verändert. Durch Zinkstaub entsteht das Monosulfid $C_7H_{14}S$. — $C_7H_{14}S_2.2HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol).

Oel $C_{11}H_{20}S_2$. Siedep.: 120—130° bei 9 mm spec. Gew. = 1,0120 bei 15° (SEMMLER, *B.* 24, 80). Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht das Monosulfid $C_{11}H_{20}S$.

2. Das ätherische Oel der Wurzeln von **Asarum europaeum** *L.* enthält Pinen, Asaron, Eugenolmethyläther und hochsiedende Körper (PETERSEN, *B.* 21, 1057). Das Oel aus **As. canadense** *L.* enthält Pinen, Eugenolmethyläther und Essigsäure, aber kein Asaron (P.).

3. Baldrianöl (Oleum valerianae). *D.* Durch Destillation der klein geschnittenen Wurzel von Valeriana officinalis *L.* mit Wasser. – Bestandtheile (BRUYLANTS, *B.* 11, 452; BERTRAM, GILDEMEISTER, *B.* 23 [2] 699): l-Pinen, Dipentin, l-Borneol, Kessylacetat $C_2H_3O_2.C_{14}H_{23}O$ (Siedep.: 300°), die Ameisen-, Essig- und Isovaleriansäureester des Borneols (Siedep.: 225—260°), Borneoläther $(C_{10}H_{17})_2O$ (Siedep.: 285—290°) u. A.

Die Wurzel des wilden Baldrians ist reicher an Oel, als jene des kultivirten (OLIVIÈRO, *Bl.* [3] 13, 917). Das Oel der wilden Wurzel enthält aufserdem ein Sesquiterpen, ein linksdrehendes Camphen und einen (an Säuren gebundenen) Alkohol $C_{15}H_{26}O$, der (im Vakuum) bei 190—195° siedet und (mit HCl) ein Chlorid $C_{15}H_{25}Cl$ liefert (OLIVIÈRO).

4. Basilicumcampher $C_{10}H_{16}.3H_2O$. *D.* Durch Destillation des Basilicumkrautes (Ocymum basilicum *L.*) mit Wasser (BONASTRE, *Berz. Jahresber.* 12, 237; DUMAS, PELIGOT, *A.* 14, 75). — Vierseitige Pyramiden. Löslich in 6 Thln. Aether; löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Essigsäure.

5. Bayöl (Ol. Myrciae). Enthält: Eugenol, Myrcen $C_{10}H_{16}$, Chavicol $C_9H_{10}O$, Citral, Methyleugenol, Methylchavicol und Phellandren (SCHIMMEL, *Fr.* 34, 481).

6. Betelöl. *V.* In den Blättern von Piper betle (*L.*) (BERTRAM, GILDEMEISTER, *J. pr.* [2] 39, 349). Hält Betelphenolmethyläther $CH_3O.C_6H_3(C_3H_5).OH$ und Cadinen (?).

Nach EYKMAN (*B.* 22, 2737) enthält das aus frischen Betelblättern dargestellte Oel: Chavicol p-$C_3H_5.C_6H_4.OH$, Terpene und ein Sesquiterpen (Siedep.: 260°).

7. Buchuöl. *V.* In den Buchublättern (von Barosma betulina) (FLÜCKIGER, *J.* 1880, 1081). — Hält ein Oel $C_{10}H_{18}O$ (Siedep.: 205—210°; optisch-aktiv) und Diosphenol $C_{14}H_{22}O_3$ (?). Dieses bildet monokline Krystalle; Schmelzp.: 83°; Siedep.: 233°. Färbt Eisenchlorid grün. Leicht löslich in Alkalien.

Die Blätter von **Diosma** (Barosma) crenata halten offenbar dieselben Bestandtheile wie Barosma betulina. SPICA (*G.* 15, 195) isolirte aus jenen Diosmelaeopten $C_{10}H_{18}O$ (flüssig, Siedep.: 204—206°) und Diostearopten (Diosphenol) $C_{10}H_{16}O_2$ (Nadeln; Schmelzp.: 82°. Siedet unter Zersetzung bei 220°. Riecht campherartig. Leicht löslich in Alkalien. Wird von Eisenchlorid grün gefärbt). Beim Behandeln von Diosphenol mit Natrium entsteht flüssiges Thymol $C_{10}H_{14}O$ (?) (SPICA, *Privatmitth.*).

8. Das **Cajeputöl** wird durch Destillation der Blätter, Zweige und Aeste von Melaleuca Leucadendron *Roxb.* (Molukken) bereitet. Wird in der Medicin benutzt (Oleum cajeputi) und besteht zu $^2/_3$ aus Cineol (BLANCHET, *A.* 7, 161; WALLACH, *A.* 225, 315; SCHMIDL,

J. 1860, 480). Enthält Butyr- und Valerianaldehyd, wenig Links-Terpen, viel Cineol, etwas Benzaldehyd und inaktives Terpineol (VOIRY, *Bl.* 50, 108).

9. Campheröl. Das bei der Bereitung von Campher als Nebenprodukt gewonnene Oel enthält (etwa 23 %) Campher, 2 Terpene und (etwa 50 %) Camphorogenol (YOSHIDA, *Soc.* 47, 782). Das eine Terpen ist zu etwa 7 % im Campheröle enthalten und ist Pinen. Das zweite Terpen (Siedep.: 172—173°) verhält sich wie Citren.

Camphorogenol $C_{10}H_{18}O_2$. Campherig riechendes Oel. Bleibt bei —32° flüssig. Siedep.: 212—213°; spec. Gew. = 0,9794 bei 20°. Rechtsdrehend; $[\alpha]_j$ = 29,6°. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol, Aether, CS_2. Polymerisirt sich etwas, bei anhaltendem Kochen, indem gleichzeitig kleine Mengen Campher gebildet werden. Durch Erwärmen mit verdünnter HNO_3 oder mit Chromsäure werden große Mengen Campher gebildet. Beim Erhitzen mit Eisessig auf 210° entsteht Campher, aber kein Acetat. Beim Auflösen von Natrium in einer Lösung von Camphorogenol in absolutem Alkohol entsteht Borneol. Mit P_2O_5 entstehen Campher und Cymol.

10. Canangaöl (aus Java). Gleicht dem Ylang-Ylangöl. Besteht zu 4/5 aus $C_{15}H_{24}$. Hält Benzoate u. s. w. eines Alkohols $C_{10}H_{18}O$ (REYCHLER, *Bl.* [3] 11, 1045).

11. Cardamomöl. *V.* In den Früchten von Elettaria major *Smith* (Ceylon) (WEBER, *A.* 238, 98). — Bestandtheile: Ameisensäure, Essigsäure, ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (liefert, in ätherischer Lösung, mit Salzsäuregas das bei 25° schmelzende Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$, siehe Verbindung $C_{10}H_{18}O$ s. u.), Terpinen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 179—182°), den Körper $C_{10}H_{18}O$ (s. u.) und eine kleine Menge einer krystallisirten, nicht flüchtigen Verbindung, die bei 60—61° schmilzt.

Verbindung $C_{10}H_{18}O$ (identisch mit Terpineol (?). Flüssig. Siedep.: 205—220°. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung scheidet sich die Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$ in Krystallen ab, die bei 52° schmelzen. Mit HJ entsteht das Jodid $C_{10}H_{18}J_2$ (Schmelzp.: 76°). Liefert mit Phenylcarbonimid nur Carbanilid. Unterscheidet sich vom Terpineol dadurch, dass es mit verdünnter H_2SO_4 kein Terpinhydrat und mit Brom kein Dipentintetrabromid liefert.

12. Cascarillöl. *D.* Durch Destillation der Rinde von Croton Eluteria *Schw.* mit Wasser. — Hält ein bei 172° siedendes Terpen; spec. Gew. = 0,862 und daneben einen höher siedenden, sauerstoffhaltigen Körper (VÖLCKEL, *A.* 35, 307). Eigenschaften des Terpens im Cascarillöl: GLADSTONE, *J.* 1863, 547.

13. Das Oel aus dem Samen von **Cicuta virosa** hat genau die gleiche Zusammensetzung wie das Römischkümmelöl (TRAPP, *J.* 1858, 444).

14. Citronellaöl (von Andropogon nardus *L.*, Indien, Ceylon) hält Citronellal, ein Terpen $C_{10}H_{16}$ und einen bei 222° siedenden Alkohol $C_{10}H_{20}O$ (?) (DODGE, *Am.* 11, 467).

15. Cubebenöl. *D.* Durch Destillation der Cubeben (Früchte von Piper Cubeba). — Bestandtheile (OGLIALORO, *B.* 8, 1357): Dipentin (?) und Cadinen (?).

Nach SCHMIDT (*Z.* 1870, 189) soll das Oel frischer Cubeben aus zwei Sesquiterpenen vom Siedepunkt 220 und 250° bestehen. Im Oele aus alten Cubeben ist außerdem noch Cubebencampher $C_{15}H_{26}O$ enthalten.

16. Curcumaöl. Durch Erschöpfen der Curcumawurzel mit CS_2 oder Ligroïn wird ein Oel ausgezogen, das sich, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, zersetzt. Bei der Destillation im Vakuum geht Turmerol über, und es bleibt eine zähe Masse zurück (JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 368; JACKSON, WARREN, *Am.* 18, 111).

Turmerol $C_{13}H_{18}O$ (?). Hellgelbes, schwach aromatisch riechendes Oel. Siedet, unter Zersetzung bei 285—290°; siedet unzersetzt 158—163° bei 11—12 mm. Spec. Gew. = 0,9561 bei 24°/4°. $[\alpha]_D$ = 24,58°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Liefert mit $KMnO_4$, außer CO_2, Essigsäure und Terephtalsäure, Turmerinsäure $C_{11}H_{14}O_2$ und Apoturmerinsäure $C_{10}H_{12}O_4$ (?) (J., M., *Am.* 6, 81).

Isobutyläther $C_{17}H_{26}O = C_{13}H_{17}O.C_4H_9$ (?). *D.* Aus dem Natriumsalz $C_{13}H_{27}O.Na$ und Isobutyljodid (J., M.). — Flüssig. Destillirt im Vakuum.

Turmerylchlorid $C_{13}H_{17}Cl$ (?). *B.* Aus Turmerol und PCl_3 oder durch Erhitzen von Turmerol mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 150° (JACKSON, MENKE). — Bräunliches, angenehm riechendes Oel. Zersetzt sich bei der Destillation, selbst im Dampfstrome. Geht sehr leicht doppelte Umsetzungen ein.

17. Dillöl. *D.* Durch Destillation der Früchte von Anethum graveolens *L.* mit Wasser. — Hält Hesperiden (WALLACH, *A.* 227, 292; vgl. GLADSTONE, *J.* 1863, 545; 1872, 813), Carvol (NIETZKI, *J.* 1874, 919) und ein flüssiges Apiol $CH_2:O_2.C_6H(OCH_3)_2.C_3H_5$.

18. Esdragonöl. *D.* Aus den Blättern von Artemisia Dracunculus. — Hält Esdragol $C_3H_5.C_6H_4.OCH_3$ (GRIMAUX, *Bl.* [3] 11, 34; vgl. LAURENT, *A.* 44, 313; GERHARDT, *A.* 44, 318; 52, 401).

19. Eucalyptusöl. *D.* Durch Destillation der frischen Blätter von Eucalyptus globulus *Lab.* — Hält Cineol (JAHNS, *B.* 17, 2943; vgl. CLOËZ, *A.* 154, 372), Rechts-Pinen (WALLACH, GILDEMEISTER, *A.* 246, 283), Butyr- und Valerianaldehyd (VOIRY, *Bl.* 40, 106), wenig Hexanal, Aethylalkohol und Isoamylalkohol (BOUCHARDAT, OLIVIERO, *Bl.* [3] 9, 429).

Aus australischem Eucalyptusöl (v. E. amygdalina) (PFAFF und OPPENHEIM *B.* 7, 626); enthält Cineol und Links-Phellandren (WALLACH, GILDEMEISTER, *A.* 246, 278).

Das Oel der Blätter von Eucalyptus resinifera besteht hauptsächlich aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$; das Oel aus E. oleosa ist dem Cajeputöl ähnlich (GLADSTONE, *J.* 1863, 548).

20. Fenchelöl. *D.* Durch Destillation der Früchte von Anethum Foeniculum *L.* mit Wasser. — Hält Pinen, Dipentin, Fenchon, Phellandren und Anethol $C_{10}H_{12}O$ (CAHOURS, *A.* 41, 75).

21. Fraxinusöl. *D.* Man destillirt die jungen, frischen Blätter von Fraxinus excelsior mit Wasser (GINTL, REINITZER, *M.* 3, 760). 50 kg Blätter liefern 50 mg Oel. — Hält unter 160° siedende Bestandtheile und ein konstant bei 175° siedendes Oel $C_{10}H_{20}O_2$ (?).

22. Gaultheriaöl (Wintergrünöl). *D.* Durch Destillation des Krautes von Gaultheria procumbens *L.* (New-Jersey). — Besteht aus Gaultherilen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160°) und Salicylsäuremethylester (CAHOURS, *A.* 52, 331). Verhalten des Oeles: PROCTER, *A.* 48, 66.

23. Türkisches Geraniumöl (Palmarosaöl) von Andropogon Schönanthus *L.* Spec. Gew. = 0,387 bei 16°. Hält Geraniol, d- und l-Citronellol.

24. Heracleumöl. Das Oel aus den Früchten von Heracleum giganteum besteht aus Essigsäureoktylester, Buttersäurehexylester (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 193) und Buttersäureäthylester (GUTHZEIT, *A.* 177, 344).

Das Oel der Früchte von Heracleum Spondylium enthält den Essig- und Capronsäureester des Aethylalkohols (ZINCKE, *A.* 152, 1), Buttersäureäthylester, wenig Hexylacetat und wenig Oktylester der Caprinsäure und Laurinsäure (MÖSLINGER, *A.* 185, 48).

25. Hopfenöl. Bestandtheile: $C_{10}H_{16}$ (?) (Siedep.: 166—171°); $C_{10}H_{18}O$ (Siedep.: 145 bis 150° bei 60 mm) und Humulen $C_{15}H_{24}$ (CHAPMAN, *Soc.* 67, 55).

26. Das Oel der Blätter und Früchte von **Illicium religiosum** *Sieb.* enthält: Eugenol, Safrol und ein Terpen (Shikimol) $C_{10}H_{16}$, das gegen 160° siedet (EYKMAN, *R.* 4, 36, 45).

27. Römischkamillenöl s. Bd. I, S. 512.

28. Knoblauchöl. *D.* Durch Destillation der zerstofsenen Knoblauchzwiebeln mit Wasser. — Hält Allylrhodanid (WERTHEIM, *A.* 51, 289) und daneben ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, das bei 253,9° siedet (WRIGHT, BECKETT, *J.* 1876, 398). Dasselbe liefert mit Brom einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$.

29. Kümmelöl (Oleum carvi). *D.* Aus den Früchten von Carum Carvi *L.* — Hält Limonen (VÖLCKEL, *A.* 80, 246; WALLACH, *A.* 227, 291) und Carvol (Carvon).

Römischkümmelöl. *D.* Aus dem Samen von Cuminum Cyminum *L.* — Hält Cymol $C_{10}H_{14}$ und Cuminaldehyd $C_{10}H_{12}O$ (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 70).

30. Kuro-moji-Oel. *D.* Aus den Blättern von Lindera fericia *Bl.* (Japan) (KWASNICK, *B.* 24, 81). — Hält Rechts-Limonen, Dipentin, ein bei 218° siedendes Oel $C_{10}H_{18}O$ und Carvol.

31. Lavendelöl. *D.* Aus den Blüthen von Lavandula vera *De C.* (Südfrankreich). — Hält Limonen, Lavendol $C_{10}H_{18}O$, Lavendolacetat und wenig eines Sesquiterpens $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 130° bei 15 mm) (SEMMLER, TIEMANN, *B.* 25, 1186; BERTRAM, WALBAUM, *J. pr.* [2] 45, 593).

32. Oel aus den Blättern und jungen Zweigspitzen (vor der Blüthe gesammelt) von **Ledum palustre** *L.* Hält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160°), ein bei 240—242° siedendes Oel $C_{10}H_{16}O$ (FRÖHDE, *J.* 1861, 692) und den Campher $C_{15}H_{26}O$.

33. Lorbeeröl. *D.* Aus den Früchten von Laurus nobilis *L.* und ebenso dasjenige aus den Blättern des Lorbeers besteht aus Cineol und wenig Pinen (WALLACH, *A.* 252, 95; BRÜHL, *B.* 25, 546). Laurinsäure (BLAS, *A.* 134, 1; vgl. GLADSTONE, *J.* 1863, 547) u. A.

Das Oel aus den Blättern des kalifornischen Lorbeers (Oreodaphne californica, Laurus californica) hält Terpineol (Siedep.: 167—168°; wird von Natrium schwer angegriffen) und ein bei 215—216° siedendes Oel Umbellol $C_8H_{12}O$ (riecht stark aromatisch; wird von Natrium heftig angegriffen) (STILLMAN, *B.* 13, 629).

34. Oel aus der **Massoyrinde.** Hält Pinen, Dipenten, Limonen (WALLACH, *A.* 258, 341). Hält (6%) Limonen (?), Safrol und Eugenol (80%) (WOY, *B.* 23 [2] 203).

35. Meisterwurzelöl. *D.* Aus der Wurzel von Imperatoria ostruthium. — Siedet von 170—220°. Besteht aus Terpenen und Terpenhydraten (HIRZEL, *A.* 72, 313).

36. Menthaöl. Das Oel aus M. viridis hält ein „Stearopten" und ein bei 160° siedendes Terpen (KANE, *A.* 32, 286). Es enthält ein Terpen und einen mit Carvol isomeren Körper vom Siedep.: 225° und dem spec. Gew. = 0,9515 (GLADSTONE, *J.* 1863, 548).

37. Monardaöl. *D.* Aus Monarda punctata. — Hält Thymol $C_{10}H_{14}O$ und ein bei 176° siedendes Terpen (ARPPE, *A.* 58, 41).

38. Myrrhenöl. *D.* Durch Destillation von Myrrhenharz mit Wasser. — Siedet bei 266° und liefert ein sauerstoffhaltiges, leicht verharzendes Oel (GLADSTONE, *J.* 1863, 548). Der bei 262—263° siedende Hauptantheil des Oeles entspricht der Formel $C_{10}H_{14}O$ (KÖHLER, *B.* 23 [2] 494; vgl. FLÜCKIGER, *B.* 9, 471).

39. Das Oel aus den Blättern und grünen Zweigen von **Myrtus communis** hält Rechts-Pinen (?) und Cineol (BARTOLOTTI, *G.* 21, 277; JAHNS, *J.* 1889, 2128; vgl. GLADSTONE, *J.* 1863, 548).

40. Nelkenöl. *D.* Durch Destillation der Gewürznelken (die noch geschlossenen, getrockneten Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus *L.*) mit Wasser. — Hält Eugenol und Caryophyllen.

41. Niauliöl. *D.* Aus den frischen Blättern von Melaleuca viridiflora (Neu-Caledonien). — Hält inaktives Cineol, Terpilenol $C_{10}H_{18}O$ und daneben wenig Isovaleriansäure und Isovaleriansäureester, Benzaldehyd, ein rechtsdrehendes Pinen und ein linksdrehendes Citren (BERTRAND, *Bl.* [3] 9, 433).

42. Das ätherische Oel aus den Blättern von **Onodaphne californica** besteht aus Umbellol $C_8H_{12}O$ und einem bei 167—168° siedenden Oele $C_{20}H_{34}O$ (STILLMANN, *B.* 13, 630). Dieses Oel riecht aromatisch und wird von Natrium schwer angegriffen. Dampfdichte gef. = 4,7; ber. = 10,0.

43. Das ätherische Oel der **Paracotorinde** hält Terpene, Cadinen, Eugenolmethyläther (WALLACH, *A.* 271, 302), α-Paracotol $C_{15}H_{24}$ (?) (s. Bd. II, S. 777) (JOBST, HESSE, *A.* 199, 75).

44. Das Oel der Früchte von **Pastinaca** sativa hält Oktylbutyrat (RENESSE, *A.* 166, 80).

45. Pfefferkrautöl (von Satureja hortensis). Hält 20% Cymol, 30% Carvakrol, 50% Terpen und 0,1% eines Phenols, das nahezu denselben Siedepunkt besitzt, wie Carvakrol, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. Dieses Phenol wird der Lösung in 10procentige Natronlauge durch Aether nicht entzogen (Trennung von Carvakrol) und liefert ein bei 60° schmelzendes Phosphat. — Das Terpen $C_{10}H_{16}$ siedet bei 178—180°; spec. Gew. = 0,855 bei 15° (JAHNS, *B.* 15, 816; vgl. HALLER, *Bl.* 37, 411).

46. Das ätherische Oel aus den Blättern von **Pilocarpus officinalis** besteht aus Pilocarpen $C_{10}H_{16}$ und einem bei 250—251° siedenden Oele, das nach einigen Tagen zu einer festen, durchsichtigen Masse erstarrt (HARDY, *Bl.* 24, 498).

Das Pilocarpen ist flüssig; Siedep.: 178°; spec. Gew. = 0,852 bei 18°. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +1,21°$. Giebt mit Salzsäure eine krystallisirte Verbindung $C_{10}H_{16}.2HCl$,

die bei 49,5° schmilzt und wahrscheinlich identisch ist mit Terpentinöldihydrochlorid. Eine Verbindung $C_{10}H_{16}.HCl$ entsteht nicht.

47. Pimentöl. *D.* Aus den unreifen Früchten von Myrtus Pimenta *L.* — Hält dieselben Bestandtheile wie Nelkenöl, nämlich ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 255°; spec. Gew. = 0,98) und Eugenol (Oeser, *A.* 131, 277).

48. Ptychotisöl. *D.* Aus den Samen von Ptychotis ajowan (Ostindien). — Hält Thymol und ein Terpen $C_{10}H_{16}$, das bei 172° siedet; spec. Gew. = 0,854 bei 12°. Giebt mit HCl keine krystallisirte Verbindung.

49. Quendelöl. Hält Cymol und Thymol (Febve, *J.* 1881, 1028).

50. Rautenöl. *D.* Aus dem frischen Kraute oder den Früchten von Ruta graveolens *L.* — Besteht wesentlich aus Methylnonylketon $C_{11}H_{22}O$ und hält daneben etwas des Ketons $C_{12}H_{24}O$ und eine kleine Menge Terpen $C_{10}H_{16}$ (Williams, *A.* 107, 374; Hallwachs, *A.* 113, 108).

51. Rosenöl. *D.* Wird in Bulgarien aus den Blättern einiger Rosenarten, namentlich R. Damascena, gewonnen. Gewinnung des Rosenöls in Kaschmir und Indien: Schlagintweit, *J.* 1875, 854. — Enthält zwei Stearoptene $C_{16}H_{34}$, die bei 22° und 40—41° schmelzen, Geraniol (Bertram, Gildemeister, *J. pr.* [2] 49, 187), Citronellol $C_{10}H_{20}O$ u. s. w. (Tiemann, Schmidt, *B.* 29, 923), geruchloses Roseol $C_{10}H_{19}.OH$ (Markownikow, Reformatzky, *Ж.* 24, 663; Blanchet, *A.* 7, 154; Flückiger, *Z.* 1870, 126).

52. Rosmarinöl (Oleum Anthos). *D.* Aus dem frischen, blühenden Kraute von Rosmarinus officinalis *L.* — Hält 80% Camphen und Pinen (?), 6—8% gewöhnlichen Campher (Lallemand, *A.* 114, 197), 4—5% Rechts- und Links-Borneol (Bruylants, *J.* 1879, 944; Haller, *A. ch.* [6] 27, 413), Rechts- und Links-Campher, Cineol (Weber, *A.* 238, 95; Brühl, *B.* 21, 163; vgl. Kane, *A.* 32, 284).

53. Salveiöl. *D.* Aus den Blättern von Salvia officinalis *L.* — Hält Tanaceton und gewöhnlichen Campher (Muir, *Soc.* 37, 678), Pinen (Wallach, *A.* 227, 289) und Cineol (Wallach, *A.* 252, 104; Muir, Sigiura, *J.* 1877, 957; 1878, 980). Das Oel aus englischen Blättern hält daneben ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 260°).

Das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ bildet eine dickliche, dunkel smaragdgrüne Flüssigkeit. Siedep.: 260°; spec. Gew. = 0,9150 bei 15°.

54. Santelöl. *D.* Durch Destillation von gelbem Santelholz (Santalum album *L.*; Bombay) mit Wasser. Ausbeute: 1,25—2,8% vom Holz. — Besteht aus Santalol und viel mehr Santalal (Chapoteaut, *Bl.* 37, 303).

1. ***Santalol*** $C_{15}H_{26}O$. Flüssig. Siedep.: 310°. Wird von P_2O_5 in Wasser und das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 260°) zerlegt, das sich ganz wie das ätherische Oel des Copaivabalsams verhält.

Acetat $C_{17}H_{28}O_2 = C_2H_3O_2.C_{15}H_{25}$ *B.* Entsteht neben einer bei 280—285° siedenden, flüssigen Verbindung $C_{30}H_{46}O$ (= $2C_{15}H_{24}O - H_2O$), beim Erhitzen von 2 Thln. rohem Santelöl mit 1 Thl. Eisessig auf 150° (Ch.). — Flüssig. Siedep.: 298°. Riecht fruchtartig.

2. ***Santalal*** $C_{15}H_{24}O$. Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 301—306° (kor.); spec. Gew. = 0,9793 bei 15°; $[\alpha]_D = -14°42'$ (Chapman, Burgess, *Proceed. chem. soc.* No. 168, S. 140). Wird von P_2O_5 in H_2O und den Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ zerlegt (H.). Der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{22}$ siedet bei 140—145° bei 25 mm; spec. Gew. = 0,9359 bei 15° (Ch., B.).

Erhitzt man rohes Santelöl auf 310°, so liefert es die drei Verbindungen $C_{20}H_{30}O$, $C_{40}H_{62}O_3$ (dickflüssig, Siedep.: 340°) und $C_{40}H_{60}O_2$ (honigartig; siedet oberhalb 300°). Die Verbindung $C_{20}H_{30}O$ ist flüssig. Siedep.: 240°; wird von P_2O_5 in H_2O und den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Siedep.: 175—180°) zerlegt. — Beim Erhitzen von Santelöl mit HCl auf 125° wird ein bei 275° siedendes Chlorid u. a. Körper erhalten.

Aus Santalum Praesii lässt sich ein **Stearopten** $C_{15}H_{24}O_2 = C_{15}H_{23}O.OH$ darstellen (Berkenheim, *Ж.* 24, 688). Dasselbe bildet Prismen, die bei 101—103° schmelzen. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht eine Säure $C_7H_{14}O_2$. PCl_3 erzeugt ein Chlorid $C_{15}H_{23}OCl$ (Blättchen; Schmelzp.: 119—120,5°).

Das **Acetat** $C_2H_3O_2.C_{15}H_{23}O$ bildet grofse Tafeln, die bei 68,5—69,5° schmelzen.

55. Sassafrasöl. *D.* Durch Destillation mit Wasser der Rinde oder des Holzes der Wurzel von Laurus Sassafras *L.* (Nordamerika). — Hält 10% Safren $C_{10}H_{16}$ und 90%

Safrol (s. Bd. II, S. 974) (GRIMAUX, RUOTTE, *A.* 152, 88) und wenig Eugenol (POMERANZ, *M.* 11, 102). — Das Safren siedet bei 155—157°; spec. Gew. = 0,8345 bei 0°; rechtsdrehend.

56. Oel der Nadeln von **Sequoia gigantea** (LUNGE, STEINKAULER, *B.* 14, 2205). Enthält wesentlich ein Terpen $C_{10}H_{16}$, daneben Sequojen $C_{13}H_{10}$, ein Oel $C_{18}H_{20}O_8$ und sehr wenig eines Oeles vom Siedep.: 280—290°.

Das Terpen $C_{10}H_{16}$ siedet bei 155°; spec. Gew. = 0,8522 bei 15°. $[\alpha]_D = +23,8°$. Riecht terpentinartig. Giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung.

Oel $C_{18}H_{20}O_3$. Siedep.: 227—230°; spec. Gew. = 1,0450. Schwach rechtsdrehend. Riecht stark aromatisch, pfefferminzölartig. Entwickelt mit Natrium keinen Wasserstoff.

57. Oel aus **Skimmia japonica** *Thunb.* Hält: 1. Skimmen $C_{10}H_{16}$. Siedep.: 170 bis 175°; spec. Gew. = 0,8633 bei 20°. Rechtsdrehend. — 2. Ein Oel $C_{10}H_{16}O$ (?). Siedep.: 225—235° (EYKMAN, *R.* 3, 205).

58. Spiköl (Oleum Spicae). Wird aus den Blüthen von Lavandula spica *Chaix.* bereitet und ist eine geringere Sorte Lavendelöl. — Hält Pinen ((SAUER, GRÜNLING, *A.* 208, 75), Cineol (VOIRY, BOUCHARDAT, *B.* 21 [2] 236) und gewöhnlichen Campher (LALLEMAND, *A.* 114, 197).

59. Thujaöl. *D.* Aus den Blättern und Zweigspitzen von Thuja occidentalis *L.* Enthält Pinen, Links-Fenchon $C_{10}H_{16}O$ und Thujon $C_{10}H_{16}O$ (WALLACH, *A.* 272, 101).

60. Thymianöl. *D.* Aus dem frischen, blühenden Kraute des Gartenthymians (Thymus vulgaris *L.*). — Hält Thymen, Thymol und etwas Cymol (LALLEMAND, *A.* 102, 119).

Das Oel von Thymus Serpyllum hält Thymol, Carvakrol und ein Phenol, das durch Eisenchlorid violett gefärbt wird (JAHNS, *J.* 1880, 1081).

61. Wurmsamenöl (Oleum Cynae). Wird durch Destillation der Wurmsamen (die unaufgeschlossenen Blüthenköpfchen von Artemisiaarten) mit Wasser bereitet. — Hält wesentlich Cineol, neben kleinen Mengen von Kohlenwasserstoffen und einem höher siedenden, sauerstoffhaltigen Körper.

62. Ylang-Ylang-Oel. *V.* In Anona odoratissima (Philippinen). — Enthält Linalol, an Benzoësäure (GAL, *J.* 1873, 866) und Essigsäure gebunden (REYCHLER, *Bl.* [3] 11, 576). Aufserdem Cadinen, eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ (R.) und Geraniol (R., *Bl.* [3] 11, 1051).

63. Zimmtöl. Das Oel aus der Rinde von Cinnamonum Cassia besteht wesentlich aus Zimmtaldehyd. — **Zimmtblätteröl**, aus den Blättern von Cinn. ceylanicum bereitet, hält wesentlich Eugenol, daneben Zimmtaldehyd und wenig Terpen (WEBER, *Arch. d. Pharm.* 230, 728). — **Zimmtwurzelöl** (aus der Wurzel von Cinn. ceylan.) hält wesentlich Eugenol und daneben Terpen, wenig Benzaldehyd und Safrol (W.).

C. Kautschuk und Guttapercha.

(WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreichs.)

1. Kautchuk findet sich wohl in allen Milchsaft führenden Pflanzen (Euphorbiaceen u. a.), in den europäischen Arten aber in einer so geringen Menge, dass sich seine Gewinnung nicht lohnt. In gröfserer Menge findet sich Kautschuk in den tropischen und subtropischen Euphorbiaceen, Apocyneen, Asclepiadeen, Sapoteen, Lobeliaceen und Artocarpeen. — In Brasilien gewinnt man den Kautschuk aus Siphonia elastica. Der Stamm dieser Bäume wird angeschnitten, der ausfliefsende Milchsaft gesammelt und auf thönerne, kugelförmige Formen gestrichen, die man am Feuer trocknet. Ist die aufgetragene Schicht fest geworden, so wird neuerdings Milchsaft aufgetragen, wieder getrocknet u. s. f., bis eine genügend dicke Schicht entsteht. Dann zerschlägt man das Thongefäfs oder schneidet die Kautschukschicht ab. — In San Salvador lässt man den mit Wasser verdünnten Milchsaft 24 Stunden an der Luft stehen, zieht dann das Wasser ab, bringt die Kautschukmasse durch Zusatz von etwas Alaun zum Erhärten, presst und trocknet sie. — In Indien gewinnt man den Kautschuk aus Ficus elastica; der Kautschuk aus F. religiosa und F. indica ist geringer. Alte Bäume (von F. elastica) geben mehr Milchsaft als junge; der Saft liefert etwa 30 % Kautschuk. Der indische Kautschuk wird in flachen Behältern getrocknet und kommt daher in Platten in den Handel. Durch Zusatz von Ammoniak wird das Gerinnen des Milchsaftes verhindert, und kann auf diese Weise der Milchsaft

konservirt werden. Die beste Sorte Kautschuk heifst Parakautschuk und wird in Brasilien von August bis Februar gewonnen; Kauschuk zweiter Qualität wird von den Ulébäumen geliefert (Artocarpeen, vom Golf von Mexiko bis Guayaquil wachsend); Guatemalakautschuk ist die geringste Sorte (*J.* 1873, 1101). Zusammensetzung des Milchsaftes von Ficus elastica: ADRIANI, *J.* 1850, 520.

Der Kautschuk ist im natürlichen Zustande weifs. Die gelbe bis braune Farbe des rohen Kautschuks rührt vom Trocknen her, weil dieses bisweilen über freiem Feuer geschieht. Der rohe Kautschuk hält etwas Albumin, Fett, ätherisches Oel und Farbstoffe. Alle diese Beimengungen lassen sich durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Wasser, Alkohol und Aether gröfstentheils entfernen. Das dann ungelöst Bleibende wird durch Lösen in Chloroform und Fällen der Lösung mit Alkohol völlig gereinigt. Der so erhaltene farblose Kautschuk entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$ (ADRIANI, *J.* 1850, 521; 1860, 496). Der Hauptbestandtheil löst sich leicht in $CHCl_3$ und entspricht der Formel $(C_{10}H_{16})x$ (GLADSTONE, HILBERT, *Soc.* 53, 679). Durch Erwärmen verliert dieser Bestandtheil seine Löslichkeit in $CHCl_3$. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung des Körpers $(C_{10}H_{16})x$ in $CHCl_3$ entsteht ein Körper $C_{10}H_{14}Cl_8$. Mit Brom entsteht, unter diesen Umständen, ein Körper $C_{10}H_{16}Br_4$ und dann der Körper $C_{10}H_{15}Br_5$ (GLADSTONE, HILBERT). — Reiner Kautschuk löst sich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Terpentinöl (ADRIANI), am besten aber in einem Gemisch aus 6—8 Thln. absolutem Alkohol und 100 Thln. CS_2 (PAYEN, *J.* 1852, 640). Kautschuk löst sich sehr leicht in geschmolzenem Naphtalin (KLETZINSKY, *Z.* 1866, 127). — Kautschuk absorbirt an der Luft Sauerstoff und wird dadurch spröde. Je dünner eine Kautschukschicht ist, um so mehr absorbirt sie Sauerstoff. ADRIANI (*J.* 1860, 496) fand in sprödem Kautschuk: C = 78,3; H = 10,3; O = 11,4; SPILLER (*J.* 1865, 575) in einer sechs Jahre alten Kautschukschicht: C = 64,0; H = 8,5; O = 27,5. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt besonders rasch am Lichte, bei abwechselnder Einwirkung von Luft und Wasser (MÜLLER, *J.* 1865, 576). Kautschukröhren und Stöpsel werden deshalb am besten unter Wasser in undurchsichtigen Thongefäfsen aufbewahrt. Ganz zu verwerfen ist die Aufbewahrung in hölzernen Kisten (HEMPEL, *B.* 15, 914). Hart gewordene Kautschukgegenstände bringt man auf einige Zeit in Schwefelkohlenstoffdampf und dann in Glasbüchsen, in welchen sich ein Gefäfs mit Petroleum befindet (HEMPEL). Wird eine dünne Kautschukplatte (erhalten durch Uebergiefsen von Papier mit einer Lösung von Kautschuk in Benzol) unter einem Negativ belichtet und dann auf einen lithographischen Stein übertragen, so erhält dieser die Fähigkeit, an der belichteten Stelle Druckerschwärze anzunehmen (SIMPSON, *J.* 1871, 1126). Belichteter Kautschuk ist löslich in Alkohol, aber unlöslich in Benzol und Terpentinöl. — Kautschuk ist in dünnen Schichten porös. Er enthält kleine Höhlungen, deren Lumen im vulkanisirten Kautschuk verringert ist (PAYEN, *J.* 1871, 45). Durch einen Ueberzug von in Theer gelöstem, Asphalt wird Kautschuk ganz undurchdringlich (ARONSTEIN, SIRKS, *J.* 1866, 52; vgl. GRAHAM, *J.* 1866, 45). — Kautschuk absorbirt sehr rasch Aethylen und Benzol. Leuchtgas durch Kautschukröhren geleitet, verliert stark an Leuchtkraft (ZULKOWSKY, *B.* 5, 759). — Bei der trockenen Destillation des Kautschuks werden Isopren C_5H_8, Cinen (Kautschin) $C_{10}H_{16}$ und Heveen $C_{15}H_{24}$ erhalten. — Beim Erhitzen von Kautschuk oder Guttapercha mit 80 Thln. Jodwasserstoffsäure auf 180° entstehen zähe Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (?), die oberhalb 350° unzersetzt sieden (BERTHELOT, *Bl.* 11, 33).

Allgemeines Verhalten des Kautschuks; PAYEN, *J.* 1852, 637. Bestandtheile des Kautschuks: TERRY, *Bl.* [3] 5, 360.

Im Gabonkautschuk, der von grofsen Lianen stammt, finden sich Inositdimethyläther $C_6H_{10}O_6(CH_3)_2$. Der Borneokautschuk (von Urceola elastica ?) hält Inositmono- und dimethyläther; im Kautschuk von Madagaskar ist Pinit enthalten.

2. Guttapercha findet sich im Pflanzenreiche seltener als Kautschuk. Man hat sie bis jetzt nur im Milchsafte der Sapoteen aufgefunden, besonders in Isonandra gutta (Indien, Sundainseln). Der frische Guttaperchasaft scheidet seine festen Bestandtheile nicht, wie die Kautschukmilch, an der Oberfläche ab, sondern erstarrt zu einer porösen, schwammigen Masse. Gewinnung der Guttapercha auf Malacca: COTTERELL, *J.* 1874, 1196.

Die rohe Guttapercha besteht aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoff und sauerstoffhaltigen Körpern. Durch Behandeln mit Alkohol und Aether, dann durch Lösen in Terpentinöl, $CHCl_3$, CS_2 oder Benzol und Fällen mit Alkohol kann reine Guttapercha erhalten werden. Dieselbe entspricht dann der Formel $C_{10}H_{16}$ (ADRIANI, *J.* 1860, 496; HOFMANN, *A.* 115, 97; vgl. SOUBEIRAN, *J.* 1847/48, 744). Die reine Gutterpercha ist weifs, unlöslich in Alkohol und Aether, aber löslich in kaltem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und in heifsem Terpentinöl und Benzol (PAYEN, *J.* 1852, 645). Die reine Gutta kann auch durch Auskochen der, vorher mit Wasser und Salzsäure gereinigten, Guttapercha mit Aether erhalten werden (BAUMHAUER, *J.* 1859, 518). Sie ist weifs, sintert bei 100°

zusammen und fängt bei 150° an zu schmelzen. Sie ist in kaltem Aether unlöslich, wird aber nach längerer Einwirkung der Luft darin löslich. Von ozonisirtem Sauerstoff und salzsaurem Gase wird sie heftig angegriffen. An der Luft und an der Sonne unterliegt Guttapercha denselben Veränderungen wie Kautschuk, nur oxydirt sie sich noch rascher als dieser (ADRIANI, *J.* 1860, 496). In der Guttapercha, welche in Ostindien zu Telegraphenleitungen benutzt worden und völlig unbrauchbar geworden war, fand HOFMANN (*A.* 115, 297) zwei in Alkohol lösliche Harze (mit 22,2 und 27,9 % Sauerstoff). Der Rest war in Aether löslich und entsprach der Formel $C_{10}H_{16}$. Die spröde gewordene Guttapercha ist nur theilweise in CS_2 löslich (PAYEN, *J.* 1859, 519). Unter Wasser hält sich die Guttapercha unverändert; bei Abschluss des Lichtes sogar ziemlich lange an der Luft. Im Sonnenlicht erfolgt aber rasch Oxydation. Der oxydirte Theil der Guttapercha ist unlöslich in Benzol (MILLER, *J.* 1865, 576). Bei der trockenen Destillation liefert Guttapercha dieselben Produkte wie Kautschuk.

Durch Auskochen von Guttapercha mit absolutem Alkohol isolirte PAYEN (*J.* 1852, 643) zwei Substanzen: Alban und Fluavil, von denen kalter, absoluter Alkohol nur Fluavil aufnimmt. Das **Alban** ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, löst sich aber leicht in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und scheidet sich aus der Lösung in $CHCl_3$ oder Aether krystallinisch ab. Es beginnt bei 160° zu schmelzen. — Das **Fluavil** ist amorph, harzig; löst sich in kaltem Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Es wird bei 50° teigartig und ist bei 100—110° flüssig. In ostindischer Guttapercha fand (OUDEMANS (*J.* 1859, 517) reichlich Alban, in der Guttapercha aus Surinam aber nur sehr wenig. O. giebt dem Alban die Formel $C_{10}H_{16}O$ und bei 130° $C_{20}H_{30}O$; es schmilzt bei 140°. 1000 Thle. Alkohol lösen in der Kälte 5,1 und beim Kochen 54 Thle. Alban. Das Fluavil schmilzt nach O. bei 42° und entspricht der Formel $C_{20}H_{32}O$. Nach BAUMHAUER ist die Guttapercha ein Gemenge von Gutta $(C_{10}H_{16})x$ und von Oxyden $C_{10}H_{16}Ox$.

3. Balata. Wird aus dem Milchsafte von Sapoti Mülleri *Blek.* (dem Bully-tree Guianas) gewonnen. Der eingetrocknete Milchsaft dieses Baumes ist sauerstoffhaltig (C = 81,3 %; H = 10,2 %; O = 8,5 %), die daraus dargestellte reine Balata entspricht aber der Formel $C_{10}H_{16}$ (SPERLICH, *J.* 1869, 789). Die Verwendung der Balata ist jener der Guttapercha ähnlich.

D. Harze und Balsame.

(WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreiches.)

Die Harze gehören zu den verbreitetsten Pflanzenstoffen. Sie finden sich fast in allen Abtheilungen des Pflanzenreiches, und zwar in den Zellen, entweder als Antheil der Zellwand oder im Zellinhalte. Es sind Produkte der regressiven Stoffmetamorphose. Die Harze entstehen meist in der Rinde der Pflanzen, und sie ergiefsen sich dann entweder über deren Oberfläche, oder sie sammeln sich im Innern des betreffenden Pflanzentheils an. Oft finden sich die Harze mit ätherischen Oelen in den Pflanzen, und sehr viele ätherische Oele verharzen an der Luft, indem sie Sauerstoff aufnehmen und in feste Körper übergehen. In den Pflanzen findet dieser Process nicht statt, dort gehen, umgekehrt, die Oele durch Reduktion aus den Harzen hervor (WIESNER, *J.* 1865, 627). — Harze können auch künstlich dargestellt werden. So wandeln sich Aldehyde, mit KOH oder P_2O_5 in Berührung, in Harze um. Terpentin-, Wachholder-, Lavendelöl und auch Campher liefern, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, Harze (BARTH, *Z.* 1867, 508). Aus dem Terpentin- und Lavendelöl entsteht das Harz $C_{20}H_{30}O_3$, aus Campher und Wachholderöl das Harz $C_{20}H_{30}O_2$.

Die Harze sind fest, amorph und meist von glasartigem Bruche. Sie lösen sich nicht in Wasser, aber in Alkohol; die alkoholische Lösung reagirt oft sauer. Die Harze lösen sich zum Theil in Alkalien unter Bildung von Alkalisalzen, die sich wie Seifen verhalten (Harzseifen). Die Lösungen der Harzseifen werden durch Metallsalze gefällt. Die Harze sind nicht unzersetzt flüchtig. Sie werden durch Reiben elektrisch. Durch Schmelzen mit Kali sind aus den Harzen eine Reihe organischer Verbindungen isolirt worden (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 265; 138, 61; 139, 77). Nur diejenigen Harze, welche offenbar mit den Terpenen in näherer Verbindung stehen, wie Dammar, Sandarak, Mastix, Weihrauch, wiederstehen der Wirkung des schmelzenden Kalis.

Die Gemenge von Harz und ätherischem Oel heifsen Balsame. Als Gummiharze bezeichnet man die Gemenge von Harzen und Gummi (Bassorin, Arabinsäure). Sie enthalten ebenfalls zuweilen ätherische Oele.

Die Harze finden eine ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Firnissen (Politur), Siegellack, Harzseifen (zum Leimen des Papiers); man verwendet sie in der Medicin,

Parfümerie u. s. w. — Untersuchung der Harze: ROSE, *A.* 13, 174; JOHNSTON, *A.* 44, 328. — Gesetze der Bildung der Harze: HELDT, *A.* 63, 48.

Gang der qualitativen Analyse von Harzen: HIRSCHSOHN, *Fr.* 17, 256. SCHMIDT und ERBAN (*M.* 7, 665) haben die Löslichkeit verschiedener Harze erforscht und darauf einen systematischen Gang zur Ausmittelung der wichtigsten Harze ausgearbeitet. Durch Bestimmung: 1. der Menge Kali (in Milligramme ausgedrückt), die 1 g Harz in alkoholischer Lösung zur Sättigung gebraucht, 2. der Menge Kali (in mg), die 1 g Harz, beim Kochen mit überschüssiger, alkoholischer Kalilösung bindet, und 3. der Menge Jod, welche ein Harz aufzunehmen vermag, lassen sich die Harze nicht nur erkennen, sondern auch quantitativ bestimmen (SCHMIDT, ERBAN).

Prüfung der Harze durch Bestimmung der „Säurezahl" (Verseifung durch KOH): KREMEL, *Fr.* 26, 262. — Verhalten der Harze und Balsame gegen HJ: BAMBERGER, *M.* 11, 84. Löslichkeit von Harzen und Balsamen in Lösungsmitteln: DIETERICH, *Fr.* 32, 630.

1. Ammoniakgummi. Ist der eingetrocknete, freiwillig ausfließende Milchsaft von Dorema Ammoniacum *Don.* (Persien). Officinell. — Hält sauerstoffhaltige Harze (JOHNSTON), Gummi, 55—66 % in Aether und Ligroïn lösliche Harze, 3 % Asche u. s. w. (HIRSCHSOHN, *J.* 1875, 859). Hält **Ammoresinotannol** $C_{18}H_{30}O_3$, gebunden an Salicylsäure, Buttersäure und Isovaleriansäure (TSCHIRCH, *B.* 29 [2] 37). Liefert, beim Schmelzen mit Kalk, Resorcin und Protokatechusäure. Mit Salpetersäure entsteht Styphninsäure. Beim Erhitzen mit 10 Thln. Zinkstaub entsteht als Hauptprodukt der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{20}$ (Siedep.: 235°) und daneben m- und p-Xylol, m-Aethyltoluol und o-Aethylphenolmethyläther $C_2H_5.C_6H_4.OCH_3$ (CIAMICIAN, *B.* 12, 1658). — Bestandtheile des afrikanischen Ammoniakgummi: Harz = 67,8 %; Gummi = 9,0 %; Bassorin und Unlösliches = 18,9 %; Wasser und ätherisches Oel = 4,3 % (MOSS, *J.* 1873, 867).

2. Animeharz. Stammt von Hymenaea Courbaril *L.* (?) (Südamerika). Kommt meist von Westindien. Bestandtheile: LAURENT, *A. ch.* [2] 66, 314.

3. Arbol-a-brea-Harz. Stammt von Canarium album (?) (Philippinen). — Hält $7^1/_2$ % eines flüchtigen Oeles, Amyrin (identisch mit dem Produkt aus Elemiharz) und drei krystallisirte Körper: Breïn, Bryoïdin und Breïdin (BAUP, *J.* 1851, 528).

4. Asa foetida (Stinkasant, Teufelsdreck). Ist der aus Einschnitten in die Wurzel von Ferula Asa foetida *L.* (Scorodosma foetidum *Bunge*) austretende und an der Luft erhärtende Milchsaft (Steppen zwischen dem Aralsee und dem persischen Meerbusen). Officinell. — Bestandtheile: Gummi, Harz und ätherisches Oel (HLASIWETZ, *A.* 71, 23). Alkohol löst nur das Harz sammt dem Oele. — Zusammensetzung des Harzes: JOHNSTON. Das Harz hält Ferulasäure $C_{10}H_{10}O_4$. Es liefert bei der trockenen Destillation Umbelliferon, neben gefärbten Oelen, und, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin und Protokatechusäure.

Der heftige Geruch des rohen Harzes rührt von dem flüchtigen Oele her, das schwefelhaltig ist, bei 135—140° unter Zersetzung siedet, sich nicht unbedeutend in Wasser und leicht in Alkohol und Aether löst. Es scheint ein Gemenge von $C_{12}H_{22}S$ und $C_{12}H_{22}S_2$ zu sein (HLASIWETZ). Die alkoholische Lösung des rohen Oeles giebt mit $PtCl_4$ gelbe bis braune Niederschläge, mit $HgCl_2$ weiße Niederschläge, welche sich theilweise aus Alkohol krystallinisch erhalten lassen. Salpetersäure wirkt auf das rohe Oel heftig oxydirend ein und erzeugt Essig-, Propion- und Oxalsäure.

5. Bdellium. Stammt von Balsamodendron africanum *Arn.* — Zusammensetzung: JOHNSTON.

6. Benzoëharz. Fließt freiwillig und aus Einschnitten in die Rinde von Styrax Benzoïn (Hinterindien) aus. Man unterscheidet im Handel siamesische Mandelbenzoë (die ausgesuchten Mandeln als „Benzoë in lacrimis") und Penang- oder Sumatrabenzoë. Die Siambenzoë enthält nur Benzoësäure, die Sumatrabenzoë Zimmtsäure, neben Benzoësäure (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 113; 119, 136). ASCHOFF (*J.* 1861, 400) fand in Sumatrabenzoë nur Zimmtsäure. Diese Säure ist auch in der Singaporebenzoë enthalten (WIESNER, *J.* 1872, 1060). Sumatrabenzoë enthält Vanillin (1 %), Zimmtsäurephenylpropylester $C_{18}H_{18}O_2$ (1 %) und (2—3 %) Styracin (LÜDY, *B.* 26 [2] 679; vgl. THEEGARTEN, *J.* 1874, 922). Die Hauptmenge besteht aus Zimmtsäure, gebunden an Resinotannol und wenig Benzoresinol. Siambenzoë enthält die Benzoësäureester des Benzoresinols und Siaresinotannols (LÜDY, *B.* 26 [2] 680).

Siaresinotannol $C_{12}H_{14}O_3$. — $K.C_{12}H_{13}O_3 + H_2O$. Amorph. — Das **Acetat** $C_{12}H_{13}O_3.C_2H_3O$ ist fast unlöslich in Alkohol (L.).

o-Resinotannol $C_{18}H_{20}O_4$. Hellbraunes Pulver (Lüdy). Beim Schmelzen mit Kali entstehen: Buttersäure, Phenol und Protokatechusäure. — $K.C_{18}H_{19}O_4 + H_2O$. — Der **Aethyläther** $C_{18}H_{19}O_4.C_2H_5$ ist amorph.

b-Benzoresinol $C_{16}H_{26}O_2$. Krystalle. Schmelzp.: 274° (Lüdy). — $K.C_{16}H_{25}O_2$. Amorph. Wird aus der wässrigen Lösung durch Kalilauge gefällt (Trennung von Resinotannol). — Der **Methyläther** $C_{16}H_{25}O_2.CH_3$ schmilzt bei 174°. — Der **Aethyläther** $C_{16}H_{25}O_2.C_2H_5$ bei 157—158°; — der **Isobutyläther** $C_{16}H_{25}O_2.C_4H_9$ bei 210° (L.).

Aus dem Benzoëharz lassen sich drei Harze isoliren (Van der Vliet, *A.* 34, 177).

Durch Behandeln des Benzoëharzes mit Kalk, alkoholischem Kali, sowie durch Fällen einer alkalischen Lösung mit Bleizucker, hat Johnston verschiedene Harze dargestellt. Beim Schmelzen von Benzoëharz mit Kali entstehen Benzoësäure, Protokatechusäure, p-Oxybenzoësäure und Brenzkatechin. Beim Erhitzen mit Zinkstaub werden Toluol, wenig o-Xylol, Naphtalin und Methylnaphtalin erhalten (Ciamician, *B.* 11, 274).

7. Canadabalsam. Stammt von Abies balsamea *Marsh.* (Pinus balsamea *L.*) (Nordamerika). Hält bis zu 24% eines linksdrehenden Terpens $C_{10}H_{16}$, das bei 167° siedet und mit HCl eine krystallisirte Verbindung liefert. Das Harz ist zu $^4/_5$ in kochendem Alkohol löslich (Flückiger, *N. Handwörterb. d. Chem.* 2, 384).

8. Copaïvabalsam. Fliefst durch Einschnitte in die Stämme von Copaïfera-Arten (Südamerika) aus; der Parabalsam ist der geschätzteste; von geringerem Werthe ist der Maracaibobalsam. Officinell. Hält ein ätherisches Oel (s. Copaïvaöl S. 539), Copaïvasäure $C_{20}H_{30}O_2$ und Harze. Der Gehalt an flüchtigem Oel schwankt zwischen 31—80% (Procter, *J.* 1851, 528). — Löslichkeit des Balsams in Alkohol und Verhalten: Flückiger, *J.* 1867, 728. Copaïvabalsam löst sich völlig in Ligroïn (Unterschied und Trennung von Ricinusöl) (Wayne, *J.* 1874, 1039). — Verhalten des Balsams gegen Kalk und Magnesia: Roussin, *J.* 1865, 573. Die amorphen Harze des Copaïvabalsams sind bis jetzt nicht untersucht.

Aus einem älteren Balsam hatte sich beim Stehen eine krystallinische Säure $C_{20}H_{28}O_3$ (Oxycopaïvasäure) abgeschieden, die sich nicht in Wasser löste, aber leicht in Alkohol und sehr leicht in Aether (Fehling, *A.* 40, 110). Von konc. Salpetersäure wurde sie in eine zerfliefsliche Säure und in ein Harz übergeführt. Aus der ammoniakalischen Lösung der Oxycopaïvasäure fielen, auf Zusatz von Blei- oder Silberlösung, Niederschläge $Pb(C_{20}H_{27}O_3)_2$ und $Ag.C_{20}H_{27}O_3$ aus.

Im Maracaibobalsam, der in der Umgebung von Maracaibo (Venezuela) gewonnen wird, fand Strauss (*A.* 148, 148) ein Oel $C_{20}H_{32}$ und Metacopaïvasäure $C_{22}H_{34}O_4$. — Brix (*M.* 2, 507) fand im Maracaibobalsam: ein Terpen $C_{20}H_{32}$, drei amorphe Harze von schwach sauren Eigenschaften und eine höchst geringe Menge einer krystallisirten Säure (Metacopaivasäure?).

9. Copal. Man unterscheidet folgende Sorten Copal: 1. Ostafrikanischer. Findet sich in den jüngern Erdschichten an der Ostküste Afrikas und wird dort ausgegraben. Da er über Ostindien nach Europa gebracht wird, so heifst er auch ostindischer Copal. Er stammt von Trachilobiumarten her(?). — 2. Westafrikanischer. Die Westküsten Afrikas sind noch reicher an Copal als die Ostküsten. Abstammung unbekannt. — 3. Kauriecopal. Fliefst aus den Zweigen und Stämmen von Dammara australis *Don.* aus (Neuseeland). — 4. Südamerikanischer. Stammt durchweg noch von lebenden Bäumen ab, meist von Hymenaea Courbaril. — Analysen von Bombaycopal: Filhol, *A.* 44, 323; Schibler, *A.* 113, 339.

Aus afrikanischem Copal isolirte Unverdorben (*Berz. Jahresb.* 11, 265) 5 Harze, indem er Copal nacheinander der Behandlung unterwarf mit 1. Alkohol von 67%, der α- und β-Harz aufnimmt. Aus der alkoholischen Lösung werden durch Kupferacetat beide Harze gefällt, allein nur das Kupfersalz des α-Harzes ist in Aether löslich. 2. Mit absolutem Alkohol. Dieser löst noch α- und β- und nebenbei γ-Harz. Durch viel überschüssige, koncentrirte Kalilauge werden aus dieser Lösung nur β- und γ-Harz gefällt. Der Niederschlag wird durch H_2SO_4 zerlegt und aus den freien Harzen, durch absoluten Alkohol, das β-Harz ausgezogen. 3. Was sich in absolutem Alkohol nicht löst, wird mit $^1/_2$ Thl. KOH und Alkohol von 76% gekocht. Hierdurch wird noch γ-Harz ausgezogen. 4. Der nach der Behandlung mit alkoholischem Kali bleibende Rest giebt an Alkohol von 25% das Kaliumsalz des δ-Harzes ab und hinterlässt ε-Harz. — Filhol fand Unverdorben's Resultate bestätigt und erhielt für α-Harz die Formel $C_{40}H_{62}O_5$. Es löst sich

in absolutem Alkohol und in Alkohol von 72%, sowie in Aether. — Das β-Harz (C = 77,0%; H = 10,0%) ist weich, schmilzt unter 100° und löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Terpentinöl. — Das γ-Harz $C_{40}H_{62}O_3$ ist pulverig und löst sich in absolutem Alkohol und Aether. — Das δ-Harz schmilzt erst in höherer Temperatur unter Zersetzung. Es ist unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — Das ε-Harz $C_{40}H_{62}O_2$ ist indifferent, hart und unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Bei der Destillation von Copal geht ein Oel über, das zur Hälfte aus einem Terpen $C_{10}H_{16}$ besteht, welches bei 160—165° siedet: spec. Gew. = 0,965 bei 10°. Es verhält sich ganz wie das Terpen im Bernsteinöl. Die höher siedenden Antheile des Copalöles sind sauerstoffhaltig; das rohe Oel hält aufserdem eine in Wasser lösliche Säure (SCHIBLER, *A.* 113, 338). Die Copale, besonders die harten, afrikanischen Sorten, finden eine ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Lacken. Der frische Copal ist schwer löslich in Alkohol, Aether u. s. w., bleibt derselbe aber als feines Pulver ½—1½ Jahr an der Luft liegen, oder schmilzt man ihn einige Zeit, so wird er bedeutend löslicher. Während des Liegens an der Luft absorbirt der Copal Sauerstoff. Nach VIOLETTE (*J.* 1866, 626) wird der Copal in Aether, Benzol, Terpentinöl und fetten Oelen auch dann löslich, wenn er im verschlossenen Gefäfs auf 350—400° erhitzt wird.

Der Kauriecopal (in England zur Firnissbereitung benutzt) hält Gummi und Harze, die sich zum Theil in Alkohol, zum Theil in Aether lösen. Wird von Chlor, Brom und konc. Salpetersäure heftig angegriffen (MUIR, *J.* 1874, 923). — Nach THOMSON (*A.* 47, 351) entspricht der Kauriecopal der Formel $C_{40}H_{62}O_6$. Durch Alkohol wird ihm **Dammarsäure** $C_{40}H_{62}O_7$ entzogen, die nach längerem Stehen krystallinisch-körnig wird. Ungelöst bleibt **Dammaran** $C_{40}H_{62}O_6$, das sich nicht in wässrigem Alkohol, aber in absolutem Alkohol und Terpentinöl löst. Beim Destilliren des Kauriecopals geht ein Oel $C_{10}H_{16}$ über; ein solches entsteht auch bei der Destillation mit Kalk (TH.). Bei der trocknen Destillation liefert Kauriecopal Pinen und Dipentin (WALLACH, *A.* 271, 309; vgl. RENNIE, *Soc.* 39, 240).

10. Dammarharz. Fliefst freiwillig oder durch Einschnitte aus einer Conifere, Dammara orientalis *Lamb.* aus (Amboïna). Wird zur Lackbereitung benutzt.

Durch successives Behandeln mit schwachem Alkohol (wobei 36% Dammarylsäurehydrat gelöst wurden), absolutem Alkohol (wodurch 43% Dammarsäure gelöst wurden) und mit Aether (welcher 13% Dammaryl aufnahm) trennte DULK (*J.* 1847/48, 740) die Bestandtheile des Dammarharzes.

Dammarylsäurehydrat $C_{45}H_{74}O_4$ ist ein weiches Pulver. Schmelzp.: 50°. Röthet schwach Lackmus. — **Dammarylsäure** $C_{45}H_{72}O_3$ schmilzt bei 60° und röthet Lackmus stärker. — Das **Dammaryl** $C_{45}H_{72}$ (= $xC_{10}H_{16}$) ist amorph und schmilzt bei 190°.

Dammarharz hält 60% eines Körpers $C_{20}H_{42}O_2$ (Schmelzp.: 62°; löslich in Alkohol), 1% einer Säure $C_{18}H_{33}O_3$ (?) u. s. w. (GRAF, *B.* 22 [2] 345).

Nach FRANCHIMONT (*N. Handwörterb. d. Chem.* 2, 919) kann aus Dammarharz durch alkoholisches Kali ein amorphes **Salz** $K_2.C_{36}H_{58}O_5$ ausgezogen werden: aus dem Filtrat davon fällt HCl ein in Wasser lösliches **Pulver** $C_{36}H_{62}O_7$. Durch Eisessig wird aus dem Harz eine krystallisirte Verbindung ausgezogen. — Mit $KMnO_4$ entstehen aus Dammarharz Aldehyd, Essigsäure, Propion- und Buttersäure, eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche zweibasische Säure $C_{20}H_{32}O_6$ u. a. Säuren. Mit Chlor entstehen die Körper $C_{20}H_{31}ClO_2$ und $C_{36}H_{61}ClO_4$; mit Brom erhält man $C_{20}H_{28}Br_4O_4$, mit Salpetersäure eine Nitrosäure $C_{10}H_{15}(NO_2)O$ und mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure $(C_{36}H_{58})_3SO_8$.

11. Harz aus **Doona zeylanica** *Thw.* (Ceylon). Enthält 65% **α-Harz** $C_{24}H_{30}O_2$, das dem Harze durch (4 Thle.) Alkohol (von 90%) entzogen werden kann. Aether löst dann (15%) **β-Harz** $C_{21}H_{38}O$, und es hinterbleibt γ-Harz $C_{31}H_{49}O$ (VALENTA, *M.* 12, 102).

12. Drachenblut. Wird durch Erhitzen der Früchte von Daemonorops Draco (Indien) dargestellt. Die breiige Harzmasse wird in Stangenform gebracht und mit verschiedenen Monocotylenblättern umhüllt. Anwendung zur Darstellung von Firnissen und rother Lacke. — Zusammensetzung des in Alkohol und Aether löslichen Antheiles des Drachenblutes: JOHNSTON. Liefert, bei der trocknen Destillation, Toluol, Styrol C_8H_8 (GLENARD, BOUDAULT, *A.* 48, 343; BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 326). Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Nitrobenzoësäure (BLUMENAU, *A.* 67, 127). Beim Schmelzen mit Kali werden Benzoësäure, p-Oxybenzoësäure, Phloroglucin u. a. Körper gebildet (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 283). Bei der Destillation von Stangendrachenblut mit Zinkstaub entstehen: Toluol, Aethylbenzol, Styrol (⅔ vom Gewichte des Harzes) und die Verbindungen

$C_{11}H_{16}O$, $C_{13}H_{20}O$ und $C_{16}H_{20}O_3$, von denen nur die letztere in Kali löslich ist (BÖTSCH, *M.* 1, 609).

Verbindung $C_{11}H_{16}O$. Sehr angenehm riechendes, leicht flüssiges Oel. Siedep.: 214—215° (BÖTSCH). Dampfdichte = 5,5 (ber. = 5,6).

Verbindung $C_{13}H_{20}O$. Gelbliches Oel. Siedep.: 256—260° (BÖTSCH). Dampfdichte = 6,96 (ber. = 6,79). Wird von alkoholischem Kali bei 200° nicht angegriffen. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Phtalsäure.

Verbindung $C_{16}H_{20}O_3$. Entsteht nur in sehr kleiner Menge. Flüssig. Siedep.: 236—240° (BÖTSCH).

Bestandtheile des Drachenblutes aus anderen Pflanzen: LOJANDER, *Beiträge zur Kenntniss des Drachenblutes.* STRASSBURG 1887.

13. Elemiharz. Es kommen unter diesem Namen Harze von verschiedener Abstammung im Handel vor; das meiste kommt von Manila. Officinell ist das Elemi von Jucatan und Mexiko. Es soll von Amyris Plumieri *D. C.* abstammen. Das Elemi von Rio stammt von Icica Icicariba *D. C.*; das Elemi von Guiana von Icica viridiflora *Lam.*, das Gomartharz (Martinique, Guadeloupe) von Bursera gummifera *L.* Die an ätherischem Oel reichen Elemiharze sind weich. — ROSE (*A.* 13, 192; 32, 297; 40, 307) isolirte aus dem Elemiharz einen krystallisirten und einen amorphen Körper (vgl. HESS, *A.* 29, 136). JOHNSTON (*A.* 44, 338) trennte das Elemiharz in zwei krystallisirte Bestandtheile, von denen der eine in kaltem Alkohol leicht, der andere darin schwer löslich war. BAUP (*J.* 1851, 528) erhielt aus Elemiharz krystallisirtes **Amyrin** und krystallisirtes **Elemin.** Letzteres bildet dünne, sechsseitige Prismen, schmilzt bei 200°, löst sich in 20 Thln. 88procentigen Alkohols in der Kälte, leichter in stärkerem Alkohol; löst sich in Aether. Unlöslich in Wasser. Bei der trocknen Destillation von Elemiharz entstehen Phellandren und Dipentin (WALLACH, *A.* 271, 310).

Amyrin $C_{30}H_{50}O$. *D.* Man befreit das Elemiharz, durch Einleiten von Wasserdampf, vom ätherischen Oele und digerirt den Rückstand wiederholt 1 Tag lang mit seinem halben Gewichte an Alkohol (von 90%), wobei jedesmal scharf abgepresst wird. Dann krystallisirt man den Rückstand aus kochendem, absol. Alkohol um. Das erhaltene rohe Amyrin kocht man mit Essigsäureanhydrid und lässt das gebildete Acetylderivat aus kalter, mäfsig koncentrirter Ligroïnlösung krystallisiren. Hierbei werden Blätter (α-Acetat) und Prismen (β-Acetat) erhalten, die man durch Auslesen und Schlämmen trennt, durch Umkrystallisiren aus Ligroïn (in welchem die Prismen weniger löslich sind) reinigt und durch alkoholisches Kali verseift (VESTERBERG, *B.* 20, 1243; 23, 3187; vgl. BURI, *J.* 1876, 911; HESSE, *A.* 192, 180).

a. α-Amyrin. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 181—181,5° (V.). 1 Thl. löst sich bei 19—19,5° in 21,36 Thln. Alkohol (von 98,3%). Für die Lösung von 3,839 g in 100 ccm Benzol ist bei 16,7° $[\alpha]_D = +91,6°$. Liefert mit PCl_5 α-Amyrilen $C_{30}H_{48}$. Wird von CrO_3 (+ Eisessig) zu α-Amyron $C_{30}H_{48}O$ oxydirt. Giebt mit Vitriolöl und $CHCl_3$ dieselbe Farbenreaktion wie Cholesterin.

Acetat $C_{32}H_{52}O_2 = C_2H_3O_2.C_{30}H_{49}$. Blätter. Schmelzp.: 221° (VESTERBERG). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Aceton, leichter in Ligroïn, CS_2 und Benzol, am leichtesten in $CHCl_3$. Für die Lösung von 4,074 g in 100 ccm Benzol ist $[\alpha]_D = 77°$ bei 17,6°. Chromsäure erzeugt α-Oxy-α-Amyrinacetat. Liefert mit Brom (und CS_2) ein bei 258—261° schmelzendes Monobromderivat.

Benzoat $C_{37}H_{54}O_2 = C_7H_5O_2.C_{30}H_{49}$. Lange, glatte Prismen. Schmelzp.: 192° (V.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether.

b. β-Amyrin. *V.* Im Elemiharz (s. o.). An Palmitinsäure gebunden im Wachse der Cocablätter (HESSE, *A.* 271, 216). — Gleicht dem α-Amyrin. Schmelzp.: 193—194° (VESTERBERG, *B.* 20, 1245; 23, 3187). 1 Thl. löst sich bei 19—19,5° in 36,44 Thln. Alkohol (von 98,3%). Leicht löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$. Für die Lösung von 1,9055 g in 100 ccm Benzol ist bei 19,1° $[\alpha]_D = 99.8°$. Wird von CrO_3 (+ Eisessig) zu β-Amyron $C_{30}H_{48}O$ oxydirt. Die Derivate sind weniger löslich als jene des α-Amyrins.

Acetat $C_{32}H_{52}O_2 = C_2H_3O_2.C_{30}H_{49}$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 236° (V.). Für die Lösung von 4,151 g in 100 ccm Benzol ist bei 16,7° $[\alpha]_D = 78,6°$.

Palmitat $C_{46}H_{80}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{30}H_{49}$. *V.* In den Cocablättern (HESSE). — Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Bei p = 2, t = 15° ist für die Lösung in Benzol $[\alpha]_D = +54,5°$.

Benzoat $C_{37}H_{54}O_2 = C_7H_5O_2.C_{30}H_{49}$. Dünne quadratische Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 230° (V.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Aether und Ligroïn.

Bromamyrin $C_{30}H_{49}BrO$. Eine Lösung von α- oder β-Amyrinacetat in CS_2 bleibt mit (etwas über 1 Mol.) Brom einige Tage stehen, dann verdunstet man an der Luft und kocht den Rückstand mit KOH, gelöst in absol. Alkohol (VESTERBERG, *B.* 23, 3189).

a. α-Derivat. *B.* Aus α-Amyrinacetat. — Nadeln. Schmelzp.: 177—178° (V.). Schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. Für die Lösung von 2,59 g in 100 ccm Benzol ist bei 16,3° $[\alpha]_D = +72,8°$. — Das **Acetat** schmilzt gegen 268° und ist in Ligroïn unlöslich.

b. β-Derivat. Scheidet sich, aus warmen Lösungen, gallertartig aus. Schmelzp.: 182—186° (V.). Sehr leicht löslich in heifsem Eisessig und Benzol, schwerer in heifsem Alkohol und Ligroïn.

Acetat $C_{32}H_{51}BrO_2 = C_2H_3O_2.C_{30}H_{48}Br$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 238° (V.). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich leicht in Benzol und in heifsem Ligroïn (Unterschied von α-Bromamyrinacetat), sehr schwer in Alkohol.

Amyron $C_{30}H_{48}O$. a. α-Amyron $C_{30}H_{48}O + H_2O$. Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen von (5 g) α-Amyrin, gelöst in (15 ccm) Eisessig mit (1,8 g) CrO_3 (VESTERBERG, *B.* 24, 3837). — Grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125—130°. Leicht löslich in Aether, ziemlich schwer in kaltem Eisessig und Benzol und in Ligroïn, noch schwerer in Alkohol.

Oxim $C_{30}H_{49}NO = C_{30}H_{48}:N.OH$. Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 233—234° (VESTERBERG). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in warmem Benzol, unlöslich in Ligroïn.

b. β-Amyron. *B.* Aus β-Amyrin, wie α-Amyron (VESTERBERG, *B.* 24, 3837). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 178—180°. Leicht löslich in Aether und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Ligroïn und noch schwerer in Alkohol.

Oxim $C_{30}H_{49}NO = C_{30}H_{48}:N.OH$. Blättchen (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 262—263° (VESTERBERG). Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Aether und Ligroïn, ziemlich leicht in warmem Benzol.

Oxy-α-Amyrin $C_{30}H_{48}O_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen des Acetats (s. u.) mit alkoholischem Kali (VESTERBERG, *B.* 24, 3838). — Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 207—208°. Für eine Lösung von 1,653 g wasserfreier Substanz in 100 ccm Benzol ist $[\alpha]_D^{15} = +108,6°$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Acetat $C_2H_3O_2.C_{30}H_{47}O$. *B.* Beim Kochen von (20 g) α-Amyrinacetat mit (250 ccm) Eisessig und (8—9 g) CrO_3 (VESTERBERG, *B.* 24, 3839). — Trimetrische (BÄCKSTRÖM, *B.* 24, 3839) Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 278°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht löslich in warmem Benzol.

FLÜCKIGER (*J.* 1875, 860) zog aus Elemiharz, durch Alkohol von 22%, Bryoïdin $C_{20}H_{38}O_3$ aus, zurück blieb Amyrin. — Bryoïdin krystallisirt in glänzenden Prismen: Schmelzp.: 135—136°. Sublimirt leicht. Löslich in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$, Aether, Essigsäure und Glycerin, ziemlich schwer in Wasser. Durch trocknes Salzsäuregas wird es roth, blau und zuletzt grün.

Der in kaltem Alkohol schwer lösliche Antheil des Elemiharzes giebt, beim Erhitzen mit Zinkstaub, Toluol, m- und p-Aethyltoluol und Aethylnaphtalin (CIAMICIAN, *B.* 11, 1344).

Im Harze von Icica heptaphylla *Aubl.* (Britisch-Guinea) auch Hyawagummi oder Conimaharz genannt (dient als Weihrauch und zur Darstellung von Räucherkerzen), fanden STENHOUSE und GROVES (*A.* 180, 253) flüchtiges Conimen $C_{15}H_{24}$ und Icacin $C_{15}H_{24}$.

Conimen $C_{15}H_{24}$ ist flüssig. Siedep.: 264°. Riecht angenehm aromatisch. Wird durch Vitriolöl polymerisirt.

Icacin $C_{46}H_{76}O$ (oder $C_{47}H_{78}O$ — HESSE, *A.* 192, 181) kann dem Harze durch starken Alkohol entzogen werden. Es wird aus Ligroïn umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Wasser und in wässriger Kalilauge; mäfsig löslich in kochendem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether, CS_2 und in heifsem Benzol.

14. Eucalyptusharz. *D.* Durch Ausziehen der Blätter von Eucalyptus globulus mit Alkohol (HARTZER, *B.* 9, 314). — Wird aus der alkoholischen Lösung nicht gefällt durch Bleizucker (Trennung des Harzes von Tannin u. s. w.). Giebt mit Vitriolöl eine carminrothe Lösung.

15. Euphorbium. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Euphorbia resinifera *Berg.* (Westafrika). Officinell. Hält 30% Harz, 22% Euphorbon, 18% Gummi, 12% äpfelsaure Salze und 10% anorganische Stoffe (FLÜCKIGER, *J.* 1868, 809).

Das nicht krystallinisch zu erhaltene **Harz** $C_{13}H_{22}O_2$ (?) scheint der Träger der „Schärfe" des Euphorbiums zu sein (identisch mit BUCHHEIM's Euphorbinsäureanhydrid? *J.* 1872, 801). Der in kaltem Alkohol lösliche Antheil des Euphorbiums entspricht der Formel $C_{40}H_{62}O_6$ (JOHNSTON).

16. Galbanum. Stammt von der Umbellifere Ferula erubescens *Boiss.* (Persien) ab. Officinell. Enthält ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160°), Gummiarten und etwa 60% in Aether und Ligroïn lösliche Harze (HIRSCHSOHN, *J.* 1875, 859). Das in Aether lösliche Harz hält C = 71,9%; H = 8,2% (MÖSSMER, *A.* 119, 260). Es löst sich in Kalkmilch und leicht in Alkohol. Bei der trocknen Destillation liefert es Umbelliferon und ein dunkelblaues Oel, das sich ganz wie Kamillenöl verhält. Beim Schmelzen von Galbanumharz mit Kali wird Resorcin gebildet. Der in Alkohol lösliche Antheil eines aus Marokko stammenden Galbanumharzes gab, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin und eine Säure $C_{10}H_{10}O_6$ (GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 850). Mit Salpetersäure entsteht Styphninsäure.

17. Guajakharz. Wird durch Ausschmelzen aus dem Holze von Guajacum officinale *L.* (Westindien) bereitet. Officinell. — Bestandtheile: Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$, Guajakonsäure $C_{19}H_{20}O_5$, ein krystallisirter, gelber Farbstoff und ein rothbraunes Harz $C_{14}H_{14}O_4$ (oder $C_{20}H_{20}O_6$), das bei 200° schmilzt, sich in Alkalien und Alkohol, aber schwer in Aether löst (HADELICH, *J.* 1862, 466). Liefert bei der trocknen Destillation Guajol $C_4H_7.CHO$, Guajakol (Brenzkatechinmethyläther) $C_6H_4(OH)(OCH_3)$, Kreosol (Homobrenzkatechinmethyläther) $C_7H_6(OH)(OCH_3)$ und Pyroguajacin $C_{18}H_{18}O_3$ (HLASIWETZ, *A.* 106, 361). — Beim Schmelzen von Guajakharz mit Kali entsteht Protokatechusäure. Beim Glühen mit Zinkstaub werden Kreosol (50% vom, durch Alkohol gereinigten, Harze), 30% eines Gemisches von Toluol, p- und m-Xylol, wenig Pseudocumol und Guajon $C_{12}H_{12}$ gebildet (BÖTSCH, *M.* 1, 615). Eine alkoholische Lösung von Guajakharz (Guajaktinktur) wird durch Oxydationsmittel (Chlor, Brom, Jod, CrO_3, HNO_3 u. s. w., besonders auch durch Ozon) gebläut (SCHÖNBEIN, *J.* 1847/48, 742). Die Bläuung ist namentlich durch Chromsäure eine sehr intensive. (Empfindliche Reaktion auf Chromsäure) (SCHIFF, *A.* 120, 208). Am Lichte verliert die Guajaktinktur schnell die Fähigkeit, durch Ozon gebläut zu werden, und auch im zerstreuten Lichte verändert sie sich (SCHÖNBEIN, *J.* 1867, 133). Die Bläuung der Tinktur rührt her von den Veränderungen der Guajakonsäure (HADELICH). Die Guajaktinktur wird auch durch Kupfersalze, bei Gegenwart von Blausäure, gebläut (PAGENSTECHER; vgl. SCHÖNBEIN, *Fr.* 8, 67; SCHAER, *Fr.* 9, 93, 430); aufserdem durch verschiedene andere Stoffe: SCHÖNN, *Fr.* 9, 210.

18. Gummigutt. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Garcinia Morella *Desr.* (Siam, Ceylon, Singapore). Officinell; dient auch zur Darstellung von Lacken und als Farbstoff. — Bestandtheile: 79—80% Harz, 13—20% Gummi, ½—4% Farbstoff (BÜCHNER, *A.* 45, 94).

In verschiedenen Gummiguttsorten fand CHRISTISON (*A.* 76, 344) Harz: 64,3—75,5%, Gummi: 18,4—21,8%. BÜCHNER (*A.* 45, 72) untersuchte den in Aether leicht löslichen Antheil des Harzes, das **Gummiguttgelb.** Derselbe enthielt (übereinstimmend mit JOHNSTON): C = 72,1%; H = 7,2%. Er löste sich äufserst leicht in Aether, etwas schwerer in Alkohol und bildete ein gelbes Pulver von deutlich saurem Charakter. Diese Harzsäure löste sich leicht in verdünnten Alkalien; aus der kalischen Lösung wurde durch überschüssiges Kali das Kaliumsalz gefällt. In der ammoniakalischen Lösung entstanden durch $BaCl_2$, Silber- und Bleilösung Niederschläge. Die Analyse der Niederschläge führte zu keiner annehmbaren Formel für die freie Harzsäure.

Das Gummi im Gummigutt entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$; es geht, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, in nicht gährungsfähigen Zucker über (BÜCHNER). Das Harz des Gummigutts giebt, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin, Essigsäure, Brenzweinsäure und Isuvitinsäure $C_9H_8O_4$. Beim Destilliren mit Aetzkali werden erhalten: Limonen, Geranial $C_{10}H_{16}O$ (?), Methylalkohol, Essigsäure, Isuvitinzäure, eine Säure $C_9H_{10}O_3$ (Schmelzp.: 156—157°), eine oberhalb 270° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{20}O_2$ und Homologe des Benzols (TASSINARI, *G.* 26 [2] 249).

19. Gummilack. Entsteht durch den Stich einer Schildlaus (Coccus Lacca) auf die jungen, saftigen Zweige von Croton lacciferus, Ficus religiosa, F. indica, Ziziphus Jujuba, Butea frondosa u. a. (Bengalen, Irawaddy, Sumatra). Die befruchteten, ungeflügelten Weibchen der Lackschildlaus sammeln sich im Januar an den Zweigenden. Aus diesen quillt die Harzmasse aus und umhüllt die Thierchen. Im März ist der Harzausfluss beendet, und das Harz starr geworden. Innerhalb der Harzmassen entwickeln sich

m Leibe jeder Schildlaus 20—30 Larven, welche im Oktober bis November, den Rücken der Mutter durchbrechend, austreten. Im Februar, also vor dem Austritt der jungen Brut, wird das Harz gesammelt. Die Zweige mit dem daran haftenden Harze kommen als Stocklack in den Handel; das abgelöste und gekörnte Harz heifst Körnerlack. Man bleicht das Harz (durch Kohle oder Chlor) und nennt es dann Schellack. Es dient zur Darstellung von Firnissen, Siegellack, in der Feuerwerkerei u. s. w. Man stellt aus dem Gummilack einen rothen Farbelack, „Lac-dye", dar, welcher 10—13% Laccaïnsäure $C_{16}H_{12}O_8$ und 16—18% Kieselerde, Kalk und Thonerde enthält (Schmidt, *B.* 20, 1287).

Nach N. v. Esenbeck u. Marquart (*A.* 13, 286) hält der Körnerlack: 5% eines in Wasser löslichen, rothen Farbstoffes, 3% Wachs, 72% Harz (von denen 39% in Aether löslich sind) und 25% Lackstoff (unlöslich in Alkohol, Aether, NH_3). Enthält 0,5—1% Wachs, das zur Hälfte aus freiem Ceryl- und Myricylalkohol und andererseits aus Fettsäureestern dieser Alkohole besteht (Benedikt, Ulzer, *M.* 9, 580).

Zur Scheidung des Schellacks vom beigemengten Wachs kocht man 100 Thle. Schellack mit 50 Thln. Soda und 2000 Thln. Wasser, lässt erkalten, filtrirt vom Wachs ab und fällt das Filtrat durch HCl (Benedikt, Ehrlich, *M.* 9, 159). Durch längeres Kochen mit Sodalösung oder schneller mit Natronlauge geht der Schellack in isomeren, flüssigen Schellack über. Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht viel Azelaïnsäure. Nach Gascard (Contributions á l'étude des gommes laques, Paris, 1893) wird aus Gummilack, durch kalten Alkohol, ein Wachs entfernt; durch darauf folgendes Auskochen mit Alkohol geht ein Harz in Lösung, und bleibt ein anderes Wachs ungelöst.

Flüssiger Schellack $C_{46}H_{72}O_{12}$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von 1 kg wachsfreiem Schellack mit 300 g NaOH und 20 l Wasser (Benedikt, Ehrlich, *M.* 9, 158). Man lässt erkalten, übersättigt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit der 6fachen Menge Alkohol (von 70%) und MgO längere Zeit gekocht. Dann versetzt man mit dem gleichen Vol. heifsem Wasser, verjagt den Alkohol durch Wasserdampf, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit verd. H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Sehr dickflüssig, zähe. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{46}H_{70}Mg_2O_{13}$. Amorph. Leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung giebt, beim Kochen, einen zähen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst.

20. Gurjunbalsam (Wood-oil). Fliefst aus Einschnitten in die Stämme von Dipterocarpus costatus *Gärtn.*, D. turbinatus *G.* (Ostindien) aus. Officinell. — Bestandtheile: ein Terpen $(C_{10}H_{16})x$ (Siedep.: 255°), krystallisirte Gurjunsäure $C_{22}H_{34}O_4$ und Harz (Werner, *J.* 1862, 461).

Nach Guibourt (*J.* 1876, 907) hält der Balsam 65% flüchtiges Oel, 34% Harz und 1% Wasser und Essigsäure. — Aus dem Harze lässt sich, durch Ligroïn, ein krystallisirter Körper $C_{28}H_{46}O_2$ ausziehen, der bei 126° zu schmelzen anfängt. Seine Lösung in Alkohol ist neutral und inaktiv. Er wird von schmelzendem Kali nicht angegriffen (Flückiger, *J.* 1877, 967). — Verhalten des Balsams: Flückiger, *J.* 1876, 907.

Verbindung $C_{20}H_{30}O_2 = C_{20}H_{28}(OH)_2$. Wird aus den abgepressten Rückständen des Gurjunbalsams dargestellt und kommt als Copaïvasäure (Metacopaïvasäure) in den Handel (Brix, *M.* 2, 516). Isomer mit Copaïvasäure (s. Bd. II, S. 1437). — Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, in seideglänzenden Nadeln gefällt. Schmelzp.: 126° bis 129°. Löslich in Aether und Alkohol. Indifferent; unlöslich in Alkalien.

Diacetat $C_{24}H_{34}O_4 = C_{20}H_{28}(C_2H_3O)_2O_2$. *D.* Durch Kochen der Verbindung $C_{26}H_{30}O_2$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (B.). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht etwas über 60° und schmilzt bei 74—75°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

21. Jalapenharz. Das officinelle Jalapenharz wird durch Extraktion der Wurzelknollen von Ipomoea Purga *Hayne* (Convolvulus Purga *Wend.*) (Mexiko) mit Alkohol bereitet. Aufserdem kommt im Handel auch ein Jalapenharz vor, das aus den Jalapenstengeln (von Ipomoea Orizabensis abstammend) dargestellt wird. Das officinelle Jalapenharz hält in Aether lösliches Convolvulin $C_{31}H_{50}O_{16}$ (ein Glykosid und ein in Aether lösliches „Weichharz" (Kayser, *A.* 51, 100). Die stängelige Jalape hält ein anderes Glykosid Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$.

22. Ladanum (Labdanum). Ist der eingetrocknete Milchsaft von Cistus creticus. — Der in Alkohol lösliche Antheil des Harzes entspricht der Formel $C_{40}H_{66}O_7$ (Johnston).

23. Harz des **Lärchenschwammes** (Masing, *J.* 1875, 861). Enthält vier Harze, von denen zwei in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Diese beiden Harze lassen sich durch $CHCl_3$ trennen. Der in $CHCl_3$ unlösliche Theil hält Agaricinsäure $C_{16}H_{30}O_5$ und einen bei 271—272° schmelzenden indifferenten Körper, der in Nadeln krystallisirt, unzersetzt sublimirt und sehr schwer löslich in siedendem Alkohol ist (Jahns, Archiv der Pharm. [1883] 221, 269). Der in $CHCl_3$ lösliche Antheil hat die Formel $C_6H_{10}O$, schmilzt bei 90° und löst sich in 130 Thln. Alkohol. — Der in Alkohol leicht lösliche Antheil des Lärchenschwammharzes lässt sich, durch Fällen mit Wasser, in zwei Harze zerlegen. — Bei der trockenen Destillation des Lärchenschwammharzes entsteht kein Umbelliferon (Dragendorff, Jahresb. d. Pharm. 1875, 39). Bei längerem Kochen mit Kalk scheint es verändert zu werden; aus der Lösung können durch HCl zwei Säuren gefällt werden, von denen die eine $C_{39}H_{63}O_4$ sich in $CHCl_3$ nicht löst, die andere $C_{35}H_{52}O_6$ aber darin löslich ist.

24. Harz von **Laëtia resinosa** *Loeffl.* (Tropisches Amerika). Bestandtheile: Macaire, *A.* 4, 262.

25. Larreaharz. Findet sich, nach Art des Gummilacks, auf den Zweigen von Larrea mexicana (Süd-Californien, Arizona). — Hält 61,7 % in Alkohol lösliches Harz, 26,3 % in Aetzkali lösliche Stoffe (Lackstoff), 1,4 % in Wasser löslichen Farbstoff u. s. w. (Stillmann, *B.* 13, 756).

26. Masopin $C_{22}H_{36}O$. Ist der krystallisirbare Bestandtheil des Harzes (eingetrockneten Milchsaftes) eines in Mexiko Dschilte genannten Baumes (Genth, *A.* 46, 125). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 155°. Löslich in absolutem Alkohol. Liefert, bei der trockenen Destillation, ein Terpen und eine in Blättchen krystallisirende Säure.

27. Mastix. Fliefst freiwillig oder häufiger aus Einschnitten in die Rinde von Pistacia Lentiscus *L.* variet. *γ.* Chia *D. C.* (Insel Chios) aus. Dient zur Darstellung von Firnissen und Kitten; wird auch zu Pflastern verwendet. — Besteht aus einem in Alkohol löslichen Harz $C_{40}H_{62}O_4$ mit saurem Charakter und einem in Alkohol unlöslichen Harze $C_{40}H_{62}O_2$ (Johnston). Hält ein Terpen $(C_{10}H_{16})x$, das ein krystallisirtes Terpin liefert (Flückiger, *J.* 1881, 1027). Bestandtheile: Reichardt, *B.* 21 [2] 300.

28. Maynasharz. Fliefst aus Einschnitten in den Stamm von Calophyllum caloba oder longifolium (Maynas) aus. — Kochender Alkohol entzieht dem Harze einen in gelben, monoklinen Säulen krystallisirenden Körper $C_{14}H_{18}O_4$. Derselbe löst sich in Alkohol, Aether und Essigsäure, aber nicht in Wasser (Lewy, *A. ch.* [3] 10, 374).

29 Mekkabalsam. Wird durch Auskochen der Zweige von Balsamodendron gileadense *Kth.* erhalten (Arabien). Wird in der Parfümerie benutzt. — Hält 10 % ätherisches Oel ($C_{10}H_{16}$?), 12 % in Alkohol unlösliches und 70 % in Alkohol lösliches Harz (Bonastre, *A.* 3, 147).

30. Myrrhe. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Balsamodendron Myrrha *Nees* (Südarabien). Officinell. — Hält 67,75 % Gummi (Bassorin und Arabin), 4,8% in Aether unlösliches, 12,6 % in Aether lösliches und 14,1 % in CS_2 lösliches Harz (Brückner, *J.* 1867, 728). Das Harz wird beim Schmelzen mit Kali nur schwer angegriffen und liefert Protokatechusäure und etwas Brenzkatechin (Hlasiwetz, Barth). Myrrhe enthält ein Gummi $C_6H_{10}O_5$, ein Harz $C_{26}H_{34}O_5$ und zwei Säuren $C_{13}H_{16}O_8$ und $C_{26}H_{32}O_9$ (Köhler, *B.* 23 [2] 494). — Aetherisches Oel der Myrrhe s. S. 548).

31. Olibanum (Weihrauch). Ist der eingetrocknete Milchsaft von Boswellia Carlerii *Birdwood* (Nordostafrika; Südostarabien). Officinell. — Hält 7 % Oliben $C_{10}H_{16}$, 72 % Harz und Gummi (Kurbatow, *A.* 173, 1). Das Gummi ist identisch mit Arabin (Heckmeijer, *J.* 1858, 482). Das Harz enthält C = 77,0 %; H = 11,0 %. Bei der trockenen Destillation liefert es Pinen (Wallach, *A.* 271, 310), sowie oberhalb 360° siedende flüssige und harzige Destillate, wahrscheinlich Gemenge von Polyterpenen mit sauerstoffhaltigen Körpern (Kurbatow).

32. Opoponax. Stammt von Opoponax Chironium *Koch.* — Der in Alkohol lösliche Theil des Harzes entspricht der Formel $C_{40}H_{50}O_{14}$ (Johnston). Liefert, beim Schmelzen

mit Kali, Protokatechusäure und etwas Brenzkatechin. — Löslichkeit und Verhalten des Opoponax: HIRSCHSOHN, *J.* 1875, 860.

33. Harz des **Palisanderholzes.** Das Holz enthält bis zu 35 % durch Alkohol ausziehbares Harz. Dasselbe ist glänzend schwarz von glasigem Bruche. Spec. Gew. = 1,2662 bei 15°. Schmelzp.: 95°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, $CHCl_3$ und CS_2; löslich in Aetzalkalien. Formel $C_{21}H_{21}O_6$ (?) (TERREIL, WOLFF, *Bl.* 33, 435).

34. Perubalsam. Ist der aus Einschnitten in den Stamm von Toluifera Pereirae ausfliefsende Balsam (Balsamküste, San-Salvador). Wird in der Medicin und Parfümerie angewendet. — Hält 77,4 % Harz; 17,1 % Gummi (Arabin) und ätherisches Oel (ATTFIELD, *J.* 1863, 557). Das Oel besteht aus Zimmtsäurebenzylester und aus Zimmtsäurezimmtester (DELAFONTAINE, *Z.* 1869, 156). Es besteht wesentlich aus Zimmtsäurebenzylester; im Balsam kommt aufserdem freie Zimmtsäure vor (KACHLER, *B.* 2, 512). Das Oel besteht nur aus Zimmtsäure- und Benzoësäurebenzylester; Zimmtalkohol kommt im Perubalsam nicht vor (KRAUT, *A.* 152, 129). Aus dem Balsam lassen sich 20 % Benzylalkohol, 46 Thle. roher Zimmtsäure und 32 Thle. Harz gewinnen (KACHLER). Das Harz hält C = 66,8 %; Harz = 6,3 % (KRAUT). Es liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure und etwas Benzoësäure (KACHLER).

35. Im Holze alter Stämme von **Podocarpus cupressina** (var. imbricata *Blume*) (Java) findet sich ein Harz, das fast ganz (zu 98 %) aus Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$ besteht (OUDEMANS, *A.* 170, 213).

36. Harz von **Quebracho colorado** (Loxopterygium Lorenzii *Grieseb.*). Sammelt sich als eingedickter Saft, in den Höhlungen und Rissen des Baumes an. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther, löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und Terpentinöl. Liefert, bei der trockenen Destillation, Brenzkatechin. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Protokatechusäure (?) und Phloroglucin; mit Salpetersäure werden Oxalsäure und Pikrinsäure gebildet (ARATA, *J.* 1878, 984).

37. Sagapenum. Abstammung unbekannt. Officinell. — Der in Alkohol lösliche Antheil des Harzes entspricht der Formel $C_{40}H_{58}O_9$ (JOHNSTON). Hält 7½ % ätherisches Oel; Reaktionen des Sagapenum: HIRSCHSOHN, *J.* 1855, 860. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin.

38. Sandarak. Fliefst freiwillig oder aus Einschnitten in die Stämme und Aeste von Callitris quadrivalvis *Vent.* aus und erhärtet alsbald (Nordwestafrika). Dient zur Darstellung von Firnissen. — Besteht aus drei Harzen. Das α-Harz $C_{40}H_{62}O_5$ ist in kleiner Menge vorhanden. Es löst sich schwer in Alkohol. — Das β-Harz $C_{40}H_{62}O_6$ ist blassgelb, leicht löslich in kaltem Alkohol und wird bei 100° weich. Sandarak enthält etwa 67 % β-Harz. — Das γ-Harz $C_{40}H_{60}O_6$ ist ein blassgelbes Pulver. Es löst sich in heifsem Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung, durch Kali, gefällt. Es ist schwer schmelzbar.

Sandarak enthält Sandarakolsäure, Callitrolsäure und einen Bitterstoff (BALZER, *B.* 28 [2] 687).

1. Sandarakolsäure $C_{45}H_{66}O_7 = CH_3O.C_{43}H_{61}O_3(OH).CO_2H$. Krystallpulver. Schmelzpunkt: 140°. Bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen Benzol und Toluol.

2. Callitrolsäure $C_{65}H_{84}O_8$. Krystalle. Schmelzp.: 248°. Unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn. Löslich in Alkohol und Aether. Liefert ein Acetylderivat. — Das Kupfersalz schmilzt bei 185°.

39. Scammonium. Ist der eingetrocknete Milchsaft von Convolvulus Scammonia *L.* (Orient, Südosteuropa). Das officinelle Scammoniaharz wird der Wurzel durch Alkohol entzogen. Hält 65—73 % Jalapin.

Das französische Scammonium ist der ausgepresste und eingetrocknete Saft aus den Wurzeln von Cynanchium Monspeliacum *Lin.* Verhalten: JESSLER, *J.* 1868, 807.

40. Storax (Styrax liquidus). Wird durch Auskochen der jüngeren Rinde von Liquidambar orientale *Mill.* mit Wasser bereitet (Südwestliches Kleinasien, Nordsyrien). Wird in der Parfümerie benutzt und zur Darstellung von Salben. — Bestandtheile (W. MILLER, *A.*

188, 184): Styrol, Zimmtsäure, Styracin, wenig Zimmtsäureäthylester, ziemlich viel Zimmtsäurephenylpropylester $C_9H_{11}.C_9H_7O_2$, nach Vanillin riechende, bei 65° schmelzende und mit $NaHSO_3$ verbindbare Krystalle (Aethylvanillin?) und zwei alkoholartige Körper (Storesin), theils frei, theils an Zimmtsäure und in kleiner Menge auch an Natron gebunden.

Storesin $C_{36}H_{58}O_3$. *D.* Je 600 g im Dampfbade durch ein Tuch filtrirter Storax werden mit 27 g NaOH und $1\frac{1}{2}$ l Wasser übergossen. Nach zweitägigem Stehen filtrirt man die Lösung ab und behandelt das Ungelöste mit kaltem Alkohol. Der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit Ligroïn ausgezogen. Es bleibt nun Storesin zurück, das man wiederholt mit verdünnter Kalilauge (1 Thl. KOH, 1000 Thle. Wasser) behandelt. Die ersten Auszüge halten ziemlich β-Storesin, die letzten reines α-Storesin.

α-Storesin. Amorph. Schmelzp.: 160—168° (MILLER). Leicht löslich in verdünnter Kalilauge, aus der Lösung wird, durch CO_2, ein Theil des Storesins gefällt. Versetzt man die Lösung mit koncentrirter Kalilauge, so fällt das Salz $K.C_{36}H_{59}O_4$ in Nadeln nieder. Dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

β-Storesin bildet weifse Flocken, die bei 140—145° schmelzen. Seine Kaliverbindung $K.C_{36}H_{59}O_4$ (bei 100°) ist amorph, in Wasser leichter löslich als jene des α-Storesins und wird aus der wässrigen Lösung, durch Kalilauge, als ein Oel gefällt, das bald erstarrt.

Aus Storesin und Acetylchlorid entstehen der Mono- und Triacetylester des Storesins. Von HJ wird Storesin in eine isomere, krystallisirte Verbindung umgewandelt. Mit Chromsäuregemisch liefert Storesin Essigsäure. Brom, in eine ätherische Sterosinlösung getropft, bildet einen krystallisirten Körper $C_{36}H_{55}Br_3$ (MILLER, *A.* 189, 356).

Der feste Storax (Styrax calamitus) des Handels ist ein Gemisch von flüssigem Storax mit dem Rindenpulver von Liquidambar orientale.

41. Terpentin. Fliefst aus Einschnitten in den Stamm verschiedener Coniferen aus. Die gröfste Menge wird in Nordamerika aus Pinus australis gewonnen. Der in der Medicin benutzte Terpentin stammt ausschliefslich von Pinus maritima *Lam.* (Südfrankreich, Portugal). In Niederösterreich gewinnt man Terpentin aus Pinus Laricis *Poir.;* Larix europaea *D. C.* liefert den venetianischen Terpentin. — Bestandtheile: Terpentinöl und Abiëtinsäure. Beide Bestandtheile werden durch Destillation getrennt; erfolgt dieses unter Zusatz von Wasser, so hinterbleibt das officinelle „gekochte Terpentin" (Terebenthina cocta). Destillirt man ohne Wasser, so hinterbleibt Colophonium. Erhält man gekochten Terpentin oder das Rohharz einige Zeit im Schmelzen, so wird es durchsichtig und bildet Colophonium.

Bei der Oxydation von Colophonium mit verdünnter Salpetersäure entstehen Isophtalsäure, Trimellithsäure und Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ (SCHREDER, *A.* 172, 93). VOGEL (*J.* 1869, 785) will bei der Oxydation von Terpentin mit koncentrirter Salpetersäure eine amorphe Säure $C_{18}H_{32}O_{10}$ (?) erhalten haben. Colophonium, für sich destillirt, liefert die sogenannte Harzessenz (der bis etwa 300° überdestillirte Antheil des Destillates) und Harzöl (über 360° siedend); zugleich entweichen Gase, die 11,5% CO, 15% CO_2 und 4,9% Aethylen und Butylen enthalten (SCHIEL, *A.* 115, 96). Bei der Destillation im Vakuum entstehen, aufser wenig Pinen und Dipentin (WALLACH, *A.* 271, 311), Colophen $C_{20}H_{32}$ und das Anhydrid $C_{40}H_{58}O_3$ der Isosylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$. Beim Destilliren von Colophonium mit überhitztem Wasserdampf wird Benzol erhalten; steigert man die Temperatur, so geht Toluol über (SMITH, *J.* 1876, 370). Nach BRUYLANTS (*B.* 8, 1463) werden bei der Destillation von Colophonium mit gelöschtem Kalk oder von pimarsaurem Calcium (*B.* 11, 448): Aethylen, Propylen, Amylen, Aceton, die Ketone $CH_3.CO.C_2H_5$, $CO(C_2H_5)_2$, Toluol, Xylol, Methyläthylbenzol, Terpen und Diterpen $C_{20}H_{32}$ gebildet. Durch Erhitzen von 2 Thln. Colophonium mit 1 Thl. Schwefel auf 400° entsteht ein flüchtiger Kohlenwasserstoff Colophtalin $C_{11}H_{10}$ (?), der flockig ist, bei 70° schmilzt und bei 400° siedet. Er ist leicht löslich in Benzol, CS_2, Aether, kochendem Alkohol und kochendem Eisessig (CURIE, *J.* 1874, 921). Durch Oxydationsmittel geht er in Oxycolophtalin $C_{11}H_8O$ über; mit Chlor entsteht $C_{11}H_8Cl_2$, mit heifser Salpetersäure Nitrocolophtalin. Letzteres verliert, beim Kochen mit Alkali, allen Stickstoff als NH_3 und bildet Colophulminsäure. Durch Schmelzen mit Kali entsteht aus diesen Derivaten Colophalumina $C_{10}H_6O_2$, eine nicht schmelzbare, nicht flüchtige und in Alkohol, Aether und Wasser nicht lösliche Substanz. Durch Behandeln mit Chlor bei Rothgluht entsteht daraus $C_{10}H_4Cl_2O_2$, das, durch Schmelzen mit Kali, in Colophaluminsäure $C_{10}H_6O_4$ übergeht.

Harzessenz. Das durch Destillation von Fichtenharz gewonnene flüchtigste Produkt (welches zur Fabrikation von Schmiermitteln benutzt wird) hält, neben unzersetztem

Colophonium (also auch von Abiëtinsäure) m-Methylisopropylbenzol, einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$, Isobuttersäure, Capronsäure (KELBE, *A.* 210, 12), Methylpropylessigsäure, Oenanthsäure, sowie Säuren $C_5H_{10}O_2$, $C_8H_{16}O_2$, $C_9H_{18}O_2$, $C_{11}H_{22}O_2$ (LWOW, *B.* 20, 1020) und etwas Holzgeist (KELBE, LWOW, *B.* 16, 351). Wird die mit Natron gewaschene Harzessenz mit Vitriolöl geschüttelt, so gehen in die Schwefelsäure Toluol, Isocymol und zwei Butyltoluole $C_{11}H_{16}$ über (KELBE). — TILDEN (*B.* 13, 1604) fand in der Harzessenz Isobuttersäurealdehyd, kein Benzol und Toluol, bei 103—104° siedendes Heptin C_7H_{12}, Heptan C_7H_{16} (Siedep.: 95—97°) und ein inaktives Terpen (das mit HCl das gewöhnliche Dihydrochlorid lieferte). Schüttelt man den bei 103—104° siedenden Antheil der Harzessenz mit Vitriol und giefst diesen dann in Wasser, so scheidet sich ein schwarzer Niedershlag $C_{20}H_{28}O_3$ (?) ab, der bei der Oxydation mit Salpetersäure zwei Säuren liefert, von denen die eine gut krystallisirt. Bleibt der um 100° siedende Antheil der Harzessenz, mit Wasser gemengt, in lose verstöpselten Gefäfsen stehen, so bildet sich das Hydrat des Glykols $C_7H_{12}(OH)_2$. ARMSTRONG und TILDEN (*B.* 12, 1761) fanden in der Harzessenz aufserdem den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, der auch bei der Einwirkung von Natrium auf Terpendihydrochlorid u. s. w. entsteht. — RENARD (*A. ch.* [6] 1, 223) isolirte aus Harzessenz: Pentan (Siedep.: 35—38°), Amylen C_5H_{10} (Siedep.: 35—40°), C_6H_{14} (Siedep.: 64—66°), C_6H_{12} (Siedep.: 67—70°), Hexahydrotoluol C_7H_{14} (Siedep: 95 bis 98°), Tetrahydrotoluol C_7H_{12} (Siedep.: 103—105°), Toluol C_7H_8 (Siedep.: 111°), Hexahydroxylol C_8H_{16} (Siedep.: 120—123°), Tetrahydroxylol C_8H_{14} (Siedep.: 128—130°), Xylol C_8H_{10} (Siedep.: 136°), Hexahydrocumol C_9H_{18} (Siedep.: 147—150°), C_9H_{16} (Siedep.: 155°?), Cumol C_9H_{12} (Siedep.: 151°), Terpene $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 154—157° und 171—173°), Hexahydrocymol $C_{10}H_{20}$ (Siedep.: 171—173°), Cymol $C_{10}H_{14}$ (Siedep.: 175—178°), m-Aethylpropylbenzol $C_{11}H_{16}$ (Siedep.: 193—195°), $C_{16}H_{28}$ (Siedep.: gegen 260°), Isobutyraldehyd (Siedep.: 60—62°), Valeraldehyd (Siedep.: 96—98°), sowie Isobuttersäure und Valeriansäure. Zuerst werden dem Harzöl, durch Schütteln mit Natronlauge, die Säuren (7 bis 8 °/₀ vom Harzöl) entzogen, dann durch $NaHSO_3$ die Aldehyde. Das von KELBE aufgefundene Cymol entsteht erst bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf die Terpene. — Beim Erhitzen von Harzessenz mit Schwefel entweichen H_2S und CS_2, und es geht ein Kohlenwasserstoff über, der aus Alkohol in Blättern krystallisirt und bei 94—95° schmilzt. Derselbe entsteht auch bei der Einwirkung von PCl_5 auf Harzessenz. Er ist nicht unzersetzt flüchtig; bei der Destillation geht er in einen in Nadeln krystallisirenden Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{11})x$ (Schmelzp.: 86°) über (KELBE, *B.* 11, 2174; vgl. MORRIS, *B.* 24 [2] 724).

Harzöl. Das über 360° siedende Destillationsprodukt des Colophoniums hält viel übergerissenes Colophonium, Säuren und Phenole, die durch Natron entfernt werden können. Es hinterbleiben dann nur Kohlenwasserstoffe. Das Harzöl destillirt, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt (KELBE, *A.* 210, 11).

Colophoninhydrat $C_{10}H_{22}O_3 + H_2O$. Bleibt Harzessenz einige Zeit mit Wasser in Berührung, namentlich der bei 103—104° siedende Antheil (KELBE), so bildet sich Colophoninhydrat (TICHBORNE, *J.* 1869, 786; ANDERSON, *J.* 1869, 787). — Dasselbe bildet nadelförmige Prismen. Schmelzp.: 106° (A.). Sublimirt leicht, dabei zum Theil in Colophonin $C_{10}H_{22}O_3$ übergehend. Verliert auch über Schwefelsäure und im Vakuum das Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CCl_4; schwer löslich in kaltem Benzol und noch schwerer in CS_2. Wird von Brom heftig angegriffen. Mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Beim Erwärmen mit HCl, H_3PO_4, H_2SO_4, Citronen- und Weinsäure entstehen meist grün gefärbte Produkte. Das freie Colophonin $C_{11}H_{22}O_3$ ist krystallinisch.

Pinoresinol $C_{18}H_{18}O_6 = C_{16}H_{10}O_2(OH)_2(OCH_3)_2$. *V.* Im Ueberwallungsharze der Schwarzföhre (Pinus laricio *Poir.*) (BAMBERGER, *M.* 15, 507). — *D.* Der ätherische Auszug des Harzes wird verdampft, der Rückstand in Alkohol (von 45 °/₀) gelöst und mit festem Kali gefällt. Man reinigt das gefällte Kalisalz durch zehnmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Kali. — Pulver; Drusen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 80 bis 90°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Löslich in Vitriolöl mit intensiv rother Farbe. — $K_2.C_{18}H_{16}O_6 + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_{18}H_{16}O_6$ (bei 120°). Niederschlag.

Dimethyläther $C_{20}H_{22}O_6 = C_{18}H_{16}O_6(CH_3)_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 94° (BAMBERGER, *M.* 15, 15). Sehr leicht löslich in Benzol.

Diacetylderivat $C_{22}H_{22}O_8 = C_{18}H_{16}O_6(C_2H_3O)_2$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 164° (BAMBERGER).

Dibenzoylderivat $C_{32}H_{26}O_8 = C_{18}H_{16}O_6(C_7H_5O)_2$. Prismen (aus Eisessig). Schmelzpunkt: 160° (BAMBERGER). Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol und Aether.

42. Tolubalsam. Fliefst aus Einschnitten in den Stamm von Myroxylon toluiferum *Humb.* (nordwestliches Südamerika) aus. — Anwendung in der Medicin und zur Darstellung von Räuchermitteln. — Bestandtheile: freie Benzoësäure und Zimmtsäure, sowie Benzoësäure-, und vorwiegend Zimmtsäurebenzylester (BUSSE, 9, 830), wenig Tolen $C_{10}H_{16}$ (DEVILLE, *A.* 44, 304) und Harze $C_{18}H_{19}O_4$ und $C_{18}H_{20}O_5$ (KOPP, *J.* 1847/48, 736; vgl. SCHARLING, *A.* 97, 71).

Das **Harz** $C_{18}H_{19}O_4$ ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Es ist braun und schmilzt bei 60°. Seine Lösung in Aetzkali oxydirt sich leicht an der Luft und geht dann in das andere Harz über. Bei der trockenen Destillation liefert es Benzoësäurebenzylester (?).

Das **Harz** $C_{18}H_{20}O_5$ ist bräunlichgelb, in Alkohol und Aether unlöslich. Schmilzt oberhalb 100°. Löslich in Aetzkali.

Bei der trockenen Destillation des Toluharzes entsteht Toluol C_7H_8. Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden Blausäure, Bittermandelöl und Benzoësäure gebildet (KOPP).

43. Urnenharz. Findet sich häufig in heidnischen Grabstätten (HOSTMANN, FLÜCKIGER, *J.* 1875, 862). — Enthält 60% durch Aether ausziehbares Harz (C = 72,8%; H = 9,3%), das, bei der trockenen Destillation, Brenzkatechin liefert. Beim Schmelzen mit Kali resultirt daraus ein chinonartiger Körper.

44. Xantorrhoeaharze (Akaroïdharze). Das rothe Xantorrhoeaharz (Gummi Nutt) bedeckt die Stämme von Xantorrhoea australis (Südaustralien). Das gelbe Xantorrhoeaharz (Botanybayharz) stammt von X. hastilis *Sm.* Dient zur Darstellung gefärbter Lacke und Firnisse. — Bestandtheile des gelben Akaroïdharzes: Paracumarsäure, p-Oxybenzaldehyd (BAMBERGER, *M.* 14, 336), Zimmtsäure, sehr wenig Benzoësäure und Harze (STENHOUSE, *A.* 57, 84). Das in Alkohol lösliche Harz entspricht der Formel $C_{10}H_{10}O_3$ (JOHNSTON). Beim Behandeln des Harzes mit Salpetersäure entsteht viel Pikrinsäure; beim Schmelzen mit Kali liefert es Brenzkatechin, etwas Resorcin, Protokatechusäure und viel p-Oxybenzoësäure (HLASIWETZ, BARTH).

Fossile Harze. **I. Asphalt (Erdharz, Judenpech).** V. Findet sich schwimmend auf dem todten Meere; der Pechsee auf Trinidad besteht ganz aus Asphalt; ähnliche Seen finden sich in Südamerika. Der Asphalt kommt auch in Gebirgsarten eingesprengt vor, so im Kalkstein von Val de Travers bei Neuchâtel (Schweiz), in Seyssel (Departement Ain). Dient zur Darstellung von Lacken und Firnissen, zur Bereitung des Aetzgrundes für Kupferstecher, zur Pflasterung von Strafsen und Fufsböden. Gewinnung und Industrie des Asphaltes: VIDEKY, *D.* 207, 240 und 328. — Der Asphalt von Coxitambo bei Cuenca in Peru entspricht nahezu der Formel $C_{10}H_{16}$ (BOUSSINGAULT, *A.* 35, 356). — In Pechelbronn (Elsass) findet sich Asphalt in einem bituminösen Sande. Er ist klebrig und entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$ (BOUSSINGAULT). Er löst sich sehr leicht in Aether. Erhitzt man ihn auf 230° so geht Petrolen $C_{20}H_{32}$ über. Dasselbe siedet bei 280°; spec. Gew. = 0,891 bei 21°; Dampfdichte = 9,4 (gef.). Nach dem Abdestilliren des Petrolens bleibt ein sauerstoffhaltiges Harz, das sich nicht in Alkohol, aber in Aether und Terpentinöl löst (BOUSSINGAULT, *A.* 23, 267) und der Formel $C_{25}H_{40}S_2$ entspricht (KAYSER, *Unters. über Asphalte.* Nürnberg, 1879; S. 22). — In einem mexikanischen Asphalt fand REGNAULT (*A.* 25, 268) C = 79,2%; H = 9,3%; Asche = 2,8%. — Der Asphalt von Val de Travers löst sich kaum in Alkohol. Er enthält ein in Aether leicht lösliches Harz und ein in Lösungsmitteln unlösliches Harz. Bei der Destillation des rohen Asphaltes geht ein Oel über, ein Gemenge von Terpenen, das zum gröfsten Theile bei 160—170° siedet (VÖLKEL, *A.* 87, 139). — Ueber die färbende Substanz im Asphalt: LEBEL, MÜNTZ, *Bl.* 17, 156.

Zusammensetzung des Asphaltes (R. KAYSER, *Unters. über natürliche Asphalte.* Nürnberg, 1879). 1. Asphalt vom todten Meere, 2. von Trinidad, 3. Pechelbronn, 4. Maracaibo, 4. Barbadoes.

	1.	2.	3.	4.	5.
C	80,0	78,8	86,6	81,7	87,0
H	9,0	9,3	11,4	9,6	9,6
S	10,0	10,0	1,4	8,0	2,7
N	0,4	1,4	0,3	—	—
Asche . .	0,6	0,5	0,9	0,3	0,2
Spec. Gew.	1,103	1,096	—	1,091	1,041
Schmelzp.:	135°	130°	—	130°	110°.

a. Syrischer Aspalt. Alkohol (spec. Gew. = 0,835) entzieht dem Asphalt 4% eines Körpers $C_{32}H_{46}S$. Darauf werden durch Aether 44% eines Körpers $C_{64}H_{92}S_3$ ausgezogen, und es bleibt ein in $CHCl_3$ löslicher Körper $C_{32}H_{42}S_2$ zurück. — Bei der trockenen Destillation des syrischen Asphaltes erhält man (46% vom Asphalt) folgende flüssige Verbindungen: $C_{12}H_{24}S$ (Siedep.: 96°), $C_{39}H_{70}S$ (Siedep. 178°), $C_{38}H_{66}S$ (Siedep.: 170°), $C_{40}H_{68}S$ (Siedep.: 188°), $C_{36}H_{58}S$ (Siedep.: 221°; 229°), $C_{35}H_{58}S$ (Siedep.: 225°), $C_{36}H_{56}S$ (Siedep.: 233°; 240°), $C_{36}H_{54}S$ (Siedep.: 265°).

b. Asphalt von Trinidad. Alkohol (spec. Gew. = 0,835) entzieht dem Asphalte 5% des Körpers $C_{20}H_{30}S$. Dann werden, durch Aether, 57% des Körpers $C_{23}H_{34}S$ ausgezogen, und es hinterbleibt der in $CHCl_3$ leicht lösliche Körper $C_{32}H_{42}S_2$.

Die Lösungen der verschiedenen Asphalte, sowie der einzelnen Bestandtheile derselben in Chloroform zeigen charakteristische Absorptionsspektren, wodurch man die Asphalte von verschiedener Herkunft leicht von einander (und von Steinkohlentheerasphalt) unterscheiden kann (Kayser, a. a. O. S. 30).

Der natürliche Asphalt besitzt die Eigenschaft, durch die Einwirkung des Lichtes unlöslich zu werden und dient daher beim photographischen Druckverfahren. Nach den Versuchen von Kayser sind es die in Aether löslichen und unlöslichen Bestandtheile, besonders der in Aether unlösliche Körper $C_{32}H_{42}S_2$ (von dem sich im syrischen Asphalt 52%, im Asphalt von Trinidad aber nur 38% finden), von denen diese Eigenschaft des Asphaltes herrührt.

2. Bernstein. Findet sich besonders an der Ostseeküste in Preufsen (zwischen Pillau und Grofs-Hubnicken). Ist das Umwandlungsprodukt des Harzes einiger vorweltlicher Fichtenarten (Pinites succinifer u. a.) (Göppert, *A.* 21, 71). Der Bernstein wird gröfstentheils (in Ostpreufsen) vom Meere auf den Sand geworfen, nur ein kleiner Theil wird in der Nähe des Strandes gegraben (Rose, *A.* 28, 339). Der Abfall und die geringeren Sorten dienen zur Darstellung von Firnissen und Bernsteinsäure. Durch trockne Destillation des Bernsteins gewinnt man das Bernsteinöl, in welchem Bernsteinsäure enthalten ist. Der Rückstand bildet das Bernsteincolophon; er liefert mit Leinölfirniss und Terpentinöl den Bernsteinlack. — Der Bernstein enthält Bernsteinsäure, wenig eines flüchtigen Oeles und zwei Harze, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen lassen (Berzelius, *Berz. Jahresb.* 8, 231). Der in Aether und Alkohol unlösliche Antheil des Bernsteins hält C = 79,7%; H = 10,2% (Forchhammer, *A.* 41, 47). Der Bernstein hält C = 78,8%; H = 10,2%; die gleiche Zusammensetzung hat der in Aether lösliche Antheil des Bernsteins (Schrötter, *Berz. Jahresb.* 24, 593). Baudrimont (*J.* 1864, 538) fand im Bernstein 0,24—0,48% Schwefel. — Bei der trocknen Destillation des Bernsteins gehen Bernsteinsäure, Essigsäure, Wasser und ein Oel über, das aus isomeren Terpenen besteht. Die letzten Antheile des Destillates halten Chrysen und Succisteren $C_{15}H_{10}$. Bei raschem Erhitzen von Bernstein erhielten Bley und Diesel (*J.* 1847/48, 736) einen wachsartigen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n}, der bei 85—86° schmolz und etwas über 300° siedete. Er löste sich leicht in Alkohol und Aether. Beim Destilliren von Bernstein mit Kali wird etwas Borneocampher gebildet.

Unreifer Bernstein (Krantzit). Findet sich in der Braunkohle von Lattort bei Bernburg (Bergemann, *J.* 1859, 820); auf dem Grunde der Ostsee bei Brüsterort (Spirgatis, *J.* 1871, 1188; 1872, 1146). Hält C = 78,43—86,0%; H = 10,11—10,93% (S.).

3. Hartit $(C_{12}H_5)_x$. *V.* In den Braunkohlengruben zu Oberhardt bei Gloggnitz (Niederösterreich) (Haidinger, *Berz. Jahresb.* 22, 214), zu Rosenthal bei Köflach (Steyermark) (Kenngott, *J.* 1856, 889), zu Oberdorf bei Voitsberg (Steyermark) (Rumpf, *J.* 1869, 1248). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 74°. Spec. Gew. = 1,046—1,051. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

4. Siegburgit. *V.* Findet sich als Cement sandiger Konkretionen in den Braunkohlensanden von Troisdorf und Siegen (Lasaulx, *J.* 1875, 1247). — Hält Styracin, Metastyrol und wenig freie Zimmtsäure (Klinger, Pitschke, *B.* 17, 2742). Ist also fossiler Storax (?).

XIII. Glykoside.

Glykoside sind vorzugsweise im Pflanzenreiche verbreitet. Es sind esterartige Körper, welche durch Kochen mit Säuren (oder Alkalien) in eine Zuckerart und einen oder mehrere andere Körper gespalten werden. Der bei der Spaltung der Glykoside auftretende Zucker

ist meistens Glykose, doch giebt es auch Verbindungen, bei deren Zerlegung Phloroglucin, Gummi und Mannit u. s. w. frei werden. Außer durch Säuren gelingt die Spaltung der Glykoside zuweilen auch durch Fermente (wässriger Auszug von Mandeln u. s. w.). Je nach der frei werdenden Zuckerart lassen sich die Glykoside eintheilen (HLASIWETZ, *A.* 143, 293) in:

I. Glykoside. Geben bei der Spaltung Glykose. Die Spaltung bewirken verdünnte Mineralsäuren und Fermente. a. Die Glykose und das zweite Spaltungsprodukt treten zu je einem Molekül aus: Arbutin, Salicin. — b. Es wird mehr als 1 Mol. Glykose abgespalten: Daphnin, Jalapin, Helleborin. — c. Es wird ein Mol. Glykose, daneben 2 Mol. anderer Verbindungen, abgespalten: Populin.

II. Phloroglucide. Bei der durch koncentrirte Mineralsäuren oder Alkalien bewirkten Spaltung tritt Phloroglucin auf: Phloretin, Maclurin.

III. Phloroglykoside. Liefern, bei der Einwirkung von Säuren, Glykose; das gleichzeitig auftretende Spaltungsprodukt wird dann durch Alkalien weiter zerlegt, unter Abscheidung von Phloglucin: Phloridzin, Robinin.

IV. Gummide: Carminsäure.

V. Mannide. Die durch Spaltung erhaltene Zuckerart ist ein Abkömmling des Mannits: Chinovin.

VI. Stickstoffhaltige Glykoside: Amygdalin, Solanin.

Die Glykoside werden durch Ausziehen der Pflanzenstoffe u. s. w. mit Wasser oder Alkohol dargestellt. Mit in Lösung gegangene Nebenstoffe (Gerbsäuren u. s. w.) lassen sich durch Ausfällen mit Bleizucker entfernen. Das vom Bleiniederschlage befreite Filtrat wird durch H_2S entbleit und dann eingedampft. Die Glykoside sind fest, meist krystallinisch, nicht flüchtig. Gegen Reagenzien zeigen sie zuweilen ein sehr verschiedenes Verhalten. In der Mehrzahl der Fälle können sie gleich leicht durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure gespalten werden. Das Saponin wird aber selbst bei sechstägigem Digeriren mit verdünnter Schwefelsäure nicht zersetzt, während Salzsäure schon in einigen Minuten eine völlige Spaltung bewirkt. Die Spaltung der Glykoside durch verdünnte H_2SO_4 oder Emulsin scheint nie eine totale zu sein. So wurden durch einstündiges Kochen von Coniferin und Glykovanillin mit 2—3procentiger Schwefelsäure oder durch dreitägiges Digeriren bei 30—40° mit Emulsinlösung höchstens 70% der Glykoside zerlegt. Eine Steigerung der Emulsinmenge von 2 auf 10% ändert nichts an diesem Resultate (TIEMANN, *B.* 18, 3484). Im Allgemeinen giebt Emulsin reinere Spaltungsprodukte als die verdünnte Schwefelsäure. Durch starkes Erhitzen (auf 200° und darüber) werden viele Glykoside in ihre Komponenten zerlegt, wobei aber die Glykose in Glykosan übergeht (SCHIFF, *B.* 14, 302). Beim Erwärmen mit verdünnter Gallenlösung und etwas koncentrirter Schwefelsäure auf 70° geben (alle glykosehaltigen?) Glykoside eine rothe Färbung (BRUNNER, *Fr.* 12, 346).

1. Achilleïn $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$ s. Alkaloïde.

2. Acorin. *V.* In der Kalmuswurzel (FAUST, *Z.* 1867, 730). — *D.* Durch Ausziehen der Wurzel mit Wasser. — Harzig, weich, von starkem Kalmusgeschmack. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und eine harzartige, stickstoffhaltige Substanz zerlegt. Ist kein Glykosid (GEUTHER, *A.* 240, 108).

3. Adonin $C_{24}H_{40}O_9$. *V.* In der Wurzel von Adonis Amurensis Reg. et Radd. (TAHARA, *B.* 24, 2579). — *D.* Man extrahirt die lufttrockne Wurzel wiederholt mit Alkohol (von 90%) (TAHARA, *B.* 24, 2579). — Gummiartig. Schmeckt sehr bitter. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in heißem. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, unlöslich in Aether. Die Lösung in konc. Salpetersäure ist indigoblau.

4. Aescinsäure $C_{24}H_{40}O_{12}$ s. Bd. II, S. 2104.

5. Aeskulin $C_{15}H_{16}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *V.* In der Rinde von Aesculus Hippocastanum (MINOR, *Berz. Jahresb.* 12, 274), namentlich im März, vor dem Aufbruch der Knospen (JONAS, *B.* 15, 266). In der Wurzel des wilden Jasmin (Gelsemium sempervirens *Gray*) (SONNENSCHEIN, *B.* 9, 1182). — *D.* Rosskastanienrinde wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Bleizucker gefällt, die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch H_2S entbleit und dann eingedampft. Das ausgeschiedene Aeskulin wird wiederholt aus Alkohol (von 40%) und aus Wasser umkrystallisirt (ROCHLEDER, SCHWARZ, *A.* 87, 186). — Man zieht die Rinde mit verdünntem Ammoniak aus, verdunstet die Lösung zur Trockne,

giebt zum Rückstand Thonerde und erschöpft ihn dann mit Alkohol (von 95%). Das aus dem Alkohol umkrystallisirte Aeskulin schüttelt man mit Wasser und Aether und wäscht es mit Benzol (FAIRTHORNE, *J.* 1872, 788). — Kleine Prismen. Schmeckt etwas bitter. Verliert bei 120—130° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 160° unter Zersetzung (ZWENGER, *A.* 90, 65). Zerfällt bei 230° in Aeskuletin und Glykosan (SCHIFF, *B.* 14, 303). Löslich in 672 Thln. Wasser bei 10,5°; in 576 Thln. bei 25°; in 24 Thln. siedenden Alkohols (spec. Gew. = 0,798) (TROMMSDORFF, *A.* 14, 200). Kaum löslich in absolutem Aether; löslich in Essigäther und Eisessig. Die wässerige Lösung fluorescirt blau; die Fluorescenz verschwindet auf Zusatz von Säuren, wird aber durch Alkalien oder Erden wieder hergestellt. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Aeskulin löst sich in Alkalien leichter als in Wasser. Die wässerige Lösung wird nur durch Bleiessig gefällt. Reducirt, nach längerem Kochen, FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Digeriren mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Behandeln mit Emulsin (ROCHLEDER, SCHWARZ, *A.* 88, 356), in Glykose und Aeskuletin: $C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_4$. Beim Kochen mit Barytwasser tritt Spaltung in Glykose und Aeskuletinsäure ein (ROCHLEDER, *J.* 1856, 678). Wird von Natriumamalgam in Hydräskulin übergeführt.

Reaktion auf Aeskulin. Beim Schütteln von Aeskulin mit wenig Salpetersäure entsteht eine gelbe Lösung, welche, auf Zusatz von NH_3, eine tiefblutrothe Färbung annimmt (SONNENSCHEIN). Reaktionen und Nachweis von Aeskulin: DRAGENDORFF, *Fr.* 22,153.

$2C_{15}H_{16}O_9.Mg(OH)_2$. Gelb, leicht löslich in Wasser (SCHIFF, *B.* 13, 1952).

Trianiläskulin $C_{33}H_{31}N_3O_6 = C_{15}H_{16}O_6(N.C_6H_5)_3$. *B.* Aus Aeskulin und Anilin (SCHIFF, *B.* 3, 366). $C_{15}H_{16}O_9 + 3C_6H_5.NH_2 = C_{33}H_{31}N_3O_6 + 3H_2O$. Enthält noch vier durch Säureradikale vertretbare Wasserstoffatome. — $(C_{33}H_{31}N_3O_6.HCl)_2.PtCl_4$.

Pentacetyläskulin $C_{25}H_{26}O_{14} = C_{15}H_{11}(C_2H_3O)_5O_9$. *D.* Durch Erhitzen von Aeskulin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 161, 73; *B.* 13, 1952). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°.

Pentabenzoyläskulin $C_{50}H_{36}O_{14} = C_{15}H_{11}(C_7H_5O)_5O_9$. *D.* Aus Aeskulin und Benzoylchlorid (SCHIFF). — Warzen. Wenig löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol.

Dibromäskulin $C_{15}H_{14}Br_2O_9$. *D.* Durch Versetzen einer kaltgehaltenen Lösung von Aeskulin in Eisessig mit Brom (LIEBERMANN, KNIETSCH, *B.* 13, 1594). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 193—195° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und sehr schwer in den übrigen Lösungsmitteln.

Pentacetyldibromäskulin $C_{25}H_{24}Br_2O_{14} = C_{15}H_9Br_2(C_2H_3O)_5O_9$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203—206° (LIEBERMANN, KNIETSCH).

Aeskuletin $C_9H_6O_4 + H_2O = (OH)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\O\end{matrix}\right\rangle CO + H_2O$ (OH:OH:O:CH = 1:2:4:x). *V.* Findet sich in sehr kleiner Menge in der Rosskastanienrinde (ROCHLEDER, *J.* 1863, 589). Im Samen von Euphorbia Lathyris (TAHARA, *B.* 23, 3347). — *B.* Beim Behandeln von Aeskulin mit verdünnten Säuren oder mit Emulsin. — *D.* Man kocht einige Zeit Aeskulin mit konc. Salzsäure, fällt die Lösung mit Wasser, löst den Niederschlag in warmem Alkohol und fällt mit Bleiacetat. Das gefällte Aeskuletinblei wäscht man mit Alkohol und kochendem Wasser, vertheilt es in kochendem Wasser und zerlegt es durch H_2S (ZWENGER). — Sehr feine, glänzende Nadeln. Schmilzt oberhalb 270° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht in warmem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Leicht löslich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe. Die kochend gesättigte, wässrige Lösung ist gelblich und fluorescirt sehr schwach blau. Eisenchlorid bewirkt, in der wässrigen Lösung, eine intensiv grüne Färbung; Bleizucker bildet einen gelben Niederschlag. Bei 100° verliert Aeskuletin das Krystallwasser und wird gelb. Reducirt, in der Wärme, Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, in Aeskuletinsäure $C_9H_{12}O_7$ über; beim Kochen mit sehr koncentrirter Kalilauge entstehen Ameisensäure, Oxalsäure und Aescioxalsäure $C_7H_6O_4$. Mit Natriumamalgam entsteht Aeskorein $C_9H_8O_4$. Kocht man Aeskuletin mit Alkalidisulfitlösung, so geht es in Paraäskuletin über. Versetzt man die gekochte Lösung erst mit etwas verdünnter Schwefelsäure und dann mit Alkohol, so wird erst Na_2SO_4 und dann die Verbindung $C_9H_6O_4.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ gefällt (ROCHLEDER, *J.* 1863, 589). Die Lösung dieser Verbindung färbt sich mit Kalilauge, unter Absorption von Sauerstoff, roth, mit NH_3 zuerst roth, dann azurblau und zuletzt blutroth mit Fluorescenz. Nach LIEBERMANN und KNIETSCH kommt der Verbindung eher die Formel $C_9H_8O_4.NaHSO_3$ zu.

Aeskuletinhydrat $C_9H_6O_4 + \frac{1}{4}H_2O$. Findet sich in der Rosskastanienrinde in gröfserer Menge als das Aeskuletin (ROCHLEDER, *J.* 1863, 588). Löst sich in Wasser weniger als Aeskuletin und krystallisirt daraus in kleinen Körnern. Sublimirt bei 203°

und schmilzt oberhalb 250°. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 200° und bei der Krystallisation aus heifser Salzsäure oder aus absolutem, mit konc. HCl versetztem Alkohol geht es in Aeskuletin über.

Verbindungen des Aeskuletins mit MgO: SCHIFF, *B.* 13, 1951. — $Pb.C_9H_4O_4$. Citronengelber Niederschlag (SCHWARZ, ROCHLEDER; ZWENGER).

Dianiläskuletin $C_{21}H_{16}N_2O_2 = C_9H_6O_2(N.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Aeskuletin und Anilin bei 200° (SCHIFF, *B.* 4, 473; 13, 1953). — Amorphes, braunes Pulver. Löslich in Alkohol mit rother Farbe. — $(C_{21}H_{16}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Methyläther $C_{10}H_8O_4 = C_9H_5O_4.CH_3$. a. α-Derivat. *D.* Aus (1 Mol.) Aeskuletin, (2 Mol.) KHO, (2 Mol.) CH_3J und Holzgeist (TIEMANN, WILL, *B.* 15, 2075). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 184°. Unlöslich in Ligroïn und kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

b. Chrysatropasäure, Scopoletin. *V.* In der Wurzel von Scopolia japonica (EYKMAN, *R.* 3, 171). In Atropa Belladonna (KUNZ, *J.* 1885, 1810; HENSCHKE, *Privatmitth.*). — *B.* Beim Kochen von Scopolin (s. d.) mit verdünnter H_2SO_4 (E.). — Feine Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 198°. Sublimirt in feinen Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, etwas leichter in $CHCl_3$, sehr leicht in heifsem Alkohol und Eisessig, unlöslich in CS_2 und Benzol. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Löslich in Alkalien; reagirt schwach sauer. Wird von HJ in CH_3J und Aeskuletin zerlegt (E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). Reducirt, bei Siedehitze, FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

Dimethyläther $C_{11}H_{10}O_4 = C_9H_4O_4(CH_3)_2$. *D.* Wie der Monomethyläther (TIEMANN, WILL). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 144°. Fast unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Unlöslich in kalten, verdünnten Alkalien (Unterschied und Trennung vom Monomethyläther). Löst sich bei längerem Kochen mit verdünnter Natronlauge und giebt dann mit HCl einen Niederschlag. Beim Kochen mit NaOH, CH_3J und Holzgeist entsteht der Methylester der Trimethylätheräskuletinsäure $(CH_3O)_3.C_6H_2.CH:CH.CO_2.CH_3$.

Aethyläther $C_{11}H_{10}O_4 = C_9H_5O_4.C_2H_5$. *D.* Man kocht 8—10 Stunden lang ein Gemisch aus 10 g Aeskuletin, 6,7 g KHO, 20 g Aethyljodid und 200 g Alkohol, destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und etwas Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Hierbei geht der Diäthyläther in den Aether über. Die alkalische Lösung wird mit HCl gefällt und der Niederschlag aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt (W. WILL, *B.* 16, 2107). — Krystalle. Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, mäfsig in heifsem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau.

Diäthyläther $C_{13}H_{14}O_4 = C_9H_4O_4(C_2H_5)_2$. *D.* Siehe den Monoäthyläther (WILL). — Silberglänzende Blättchen (aus stark verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Unlöslich in kalter, verdünnter Kalilauge; löst sich aber beim Erwärmen und wird daraus durch HCl unverändert gefällt.

Diacetyläskuletin $C_{13}H_{10}O_6 = C_9H_4(C_2H_3O)_2O_4$. *D.* Durch Behandeln von Aeskuletin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, KNIETSCH, *B.* 13, 1591; vgl. NACHBAUER, *A.* 107, 248; SCHIFF, *A.* 161, 79). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133 bis 134° (L., K.).

Bromäskuletindiäthyläther $C_{13}H_{13}BrO_4 = C_9H_3BrO_4(C_2H_5)_2$. *B.* Scheidet sich rasch aus beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) Aeskuletindiäthyläther in CS_2 mit einer Lösung von (1 Mol.) Brom in CS_2 (W. WILL, *B.* 16, 2118). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 169°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, die Säure $(C_2H_5O)_2.C_9H_4O_3$.

Dibromäskuletin $C_9H_4Br_2O_4$. *B.* Beim Behandeln von Dibromäskuletin mit koncentrirter Schwefelsäure (LIEBERMANN, KNIETSCH). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 233°. Etwas löslich in Wasser. Giebt, acetylirt:

Diacetyldibromäskuletin $C_{13}H_8Br_2O_6 = C_9H_2(C_2H_3O)_2Br_2O_4$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (L., K.).

Tribromäskuletin $C_9H_3Br_3O_4$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine heifse, eisessigsaure Lösung von Aeskuletin (L., K.; LIEBERMANN, MASTBAUM, *B.* 14, 475). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 240°, unter Zersetzung. Giebt, acetylirt:

Diacetyltribromäskuletin $C_{13}H_7Br_3O_6 = C_9H(C_2H_3O)_2Br_3O_4$. Lange, sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 180—182° (L., K.). Unlöslich in Wasser. Entsteht auch durch Bromiren von Diacetyläskuletin.

Hydräskulin. Beim Behandeln von Aeskulin mit Natriumamalgam entsteht Hydräskulin, das amorph und in Wasser äufserst leicht löslich ist. Es wird aus der wässerigen Lösung, durch absoluten Alkohol, flockig gefällt (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 727). Beim Erwärmen mit Salzsäure zerfällt es in Glykose und **Hydräskuletin** $C_{18}H_{14}O_8$. Dieses bildet farblose Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, sich aber leicht in warmen Alkalien mit grüner Farbe lösen. Die rothe, ammoniakalische Lösung des Hydräskuletins färbt sich bald blau und hält dann Aeskorceïn und einen farblosen, krystallisirten Körper. Behandelt man Aeskuletin mit Wasser und Natriumamalgam in einer Kohlensäureatmosphäre, so entsteht **Aeskorcin** $C_9H_8O_4$ (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 532). Dieses ist pulverig, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Säuren schwer löslich oder unlöslich; nur in Alkalien löst es sich mit grüner Farbe, die an der Luft bald in roth übergeht. Mit NH_3 in Berührung, oxydirt es sich zu Aeskorceïn.

Paraäskuletin $C_9H_6O_4$ (oder richtiger $C_9H_8O_4$?) + $2^1/_2H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Aeskuletin mit $NaHSO_3$ (ROCHLEDER, *J.* 1863, 589). — *D.* Man kocht Aeskuletin mit einer Lösung von $NaHSO_3$ und setzt dann etwas verdünnte Schwefelsäure und hierauf Alkohol hinzu. Dadurch wird zunächst Na_2SO_4 und dann die Verbindung $C_9H_6O_4$.$NaHSO_3$ gefällt. Durch Zerlegen derselben mit H_2SO_4 erhält man das freie Paraäskuletin. — Undeutliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Aether, leichter in Alkohol. Sehr wenig löslich in Holzgeist, fast gar nicht in Aceton und $CHCl_3$; löslich in Eisessig (SCHIFF, *A.* 161, 84). Wirkt stark reducirend in alkalischer Lösung; reducirt aus FEHLING'scher Lösung bei 50—70° metallisches Kupfer; reducirt Indigo schon in der Kälte. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, Aeskuletinanilid. Löst sich in NH_3 mit rother Farbe; die Lösung wird rasch azurblau. Ueber Schwefelsäure wird die Lösung roth, ebenso beim Zusatz von Säuren. Sie hält dann Aeskorceïn $C_9H_7NO_5$ (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 531). — $C_9H_6O_4.NaHSO_3$ + $^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln. Die Lösung derselben färbt sich mit Kalilauge, unter Absorption von Sauerstoff, roth. Mit NH_3 entsteht erst eine rothe und dann blaue Lösung (Verhalten des gebildeten blauen Farbstoffes: LIEBERMANN, MASTBAUM, *B.* 14, 477). Nach LIEBERMANN und KNIETSCH kommt der Verbindung die Formel $C_9H_8O_4.NaHSO_3$ zu.

6. Agoniadin $C_{10}H_{14}O_6$. *V.* In der Agoniarinde (von Plumeria lancifolia, Brasilien) (PECKOLT, *Z.* 1870, 371. — Nadeln. Schmeckt sehr bitter. Kaum löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht löslich in Alkalien, in CS_2 und in heifsem Alkohol; löslich in heifsem Wasser. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird ein Zucker abgeschieden.

7. Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3H_2O = C_6H_5.CH(CN)O.C_{12}H_{21}O_{10}$. *V.* In den bitteren Mandeln (ROBIQUET, BOUTRON, *A. ch.* [2] 44, 352). In den Blättern, Blüthen und der Rinde von Prunus Padus (RIEGEL, *A.* 48, 361); in den jungen Trieben u. s. w. von Pyrus Malus, Sorbus aucuparia u. a. Pflanzen (WICKE, *A.* 49, 79; 81, 241); ist auch in den süfsen Mandeln in kleiner Menge enthalten, ferner in Kernen der Aepfel, Birnen, Pfirsiche u. s. w. (HENSCHEN, *J.* 1872, 799). Die Kirschenkerne halten 0,82%, die Pflaumenkerne 0,96%, die Apfelkerne 0,6% und die Pfirsichkerne 2,35% Amygdalin (LEHMANN, *J.* 1874, 887). Vorkommen und Verbreitung des Amygdalins in den Drupaceen und Pomaceen: LEHMANN, *J.* 1885, 1799. — *D.* 1 Thl. bittere Mandeln werden durch wiederholtes Pressen möglichst vom fetten Oele befreit und dann erst mit 2 Thln. und hier noch einmal mit $1^1/_2$ Thln. Alkohol ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge filtrirt man, nach dem Erkalten, ab und destillirt den Alkohol ab. Den Retortenrückstand colirt man und lässt ihn 24 Stunden stehen, worauf man das ausgeschiedene Amygdalin mit kaltem Alkohol anrührt und dann auspresst. Das Auspressen, nach dem Anrühren mit neuen Mengen Alkohol, wird wiederholt und das Amygdalin endlich aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Die abgepressten Flüssigkeiten enthalten noch etwas Amygdalin, das man übrigens am besten zur Darstellung von Bittermandelölwasser verwendet (BETTE, *A.* 31, 211). — LIEBIG und WÖHLER (*A.* 24, 46) empfehlen, den alkoholischen Auszug der bittern Mandeln abzudestilliren und den Rückstand mit Wasser und Hefe zu versetzen. Der in Lösung gegangene Zucker wird dadurch entfernt. Man filtrirt, verdunstet zu Syrup und giebt Alkohol hinzu, wodurch Amygdalin niederfällt, das man nur aus Alkohol umzukrystallisiren braucht. Ausbeute: $2^1/_2$% Amygdalin. — Rhombische Säulen (aus Wasser) (KEFERSTEIN, *J.* 1856, 679). Unlöslich in Aether, löslich in 12 Thln. Wasser von 8—12°, in jedem Verhältniss in siedendem; löslich bei 8—12° in 904 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,819) und in 148 Thln. (spec. Gew. = 0,939); löst sich bei Siedehitze in 11 Thln. Alkohol (0,819) und in 12 Thln. Alkohol (0,939) (WITTSTEIN, *J.* 1864, 591). Linksdrehend. Verliert bei 120° alles Krystallwasser und schmilzt dann bei 200°; die geschmolzene

Masse erstarrt amorph, glasig und schmilzt dann wieder bei 125—130° (Wöhler, *A.* 41, 155). Zerfällt, mit einer kleinen Menge Emulsin (wässeriger Auszug von süfsen Mandeln) in Berührung, in Benzaldehyd, Blausäure und Glykose. Dieselbe Zerlegung erleidet Amygdalin beim Kochen mit verdünnter Salzsäure (Ludwig, *J.* 1855, 699; 1856, 679). Wird durch Hefenenzyme in Glykose und Mandelnitrilglykosid gespalten. Ein Gemenge von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure wirkt heftig auf Amygdalin ein und erzeugt CO_2, NH_3, Ameisensäure und Bittermandelöl. Mit Kaliumpermanganatlösung entstehen cyansaures und benzoësaures Kalium. Zerfällt, beim Kochen mit Kali oder Baryt, in NH_3 und Amygdalinsäure $C_{20}H_{28}O_{13}$; koncentrirte Salzsäure bewirkt Spaltung in Mandelsäure, Glykose und NH_4Cl. Beim Erwärmen von Amygdalin mit PCl_5 werden HCl, CNCl und Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$, aber kein Benzoylchlorid gebildet (Schiff, *A.* 154, 340). Mit Zink und Salzsäure entsteht aus Amygdalin oder Kirschlorbeerwasser Phenyläthylamin $C_6H_5.C_2H_4.NH_2$ (Fileti, *B.* 12, 297). Da ein Gemenge von Benzaldehyd und Blausäure nur Methylamin, aber kein Phenyläthylamin liefert, so folgt daraus, dass im Kirschlorbeerwasser (und also auch Bittermandelwasser) sich eine Verbindung von Bittermandelöl mit Blausäure befindet. Amygdalin ist nicht giftig; Hunde erkrankten vorübergehend erst beim Eingeben von 3—5 g Amygdalin (Wöhler, Frerichs, *A.* 65, 337). Wird aber dem Thiere, nach dem Amygdalin, noch Emulsin eingegeben, so tritt der Tod ein. Nach Moriggia und Ossi (*J.* 1876, 845) soll Amygdalin, auch bei Abwesenheit von Emulsin, namentlich bei Pflanzenfressern giftig wirken.

Amorphes Amygdalin. *V.* In der Rinde von Prunus Padus und in den Kirschlorbeerblättern (Winckler, *Berz. Jahresb.* 20, 428). — Gummiähnlich; giebt mit Emulsin Bittermandelöl und mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Benzaldehyd, aber keine Blausäure. Liefert mit Baryt Amygdalinsäure (Neumann, *Berz. Jahresb.* 23, 503; Simon, *A.* 31, 263). Amorphes Amygdalin ist auch in der Faulbaumrinde enthalten (Lehmann, *J.* 1874, 887). Es wird von Emulsin schwerer zerlegt als krystallisirtes Amygdalin; mit Baryt liefert es nur halb so viel NH_3 als dieses (Lehmann).

Heptacetylamygdalin $C_{34}H_{41}NO_{18} = C_{20}H_{20}(C_2H_3O)_7NO_{11}$. *D.* Durch Kochen von Amygdalin mit Essigsäureanhydrid (Schiff, *A.* 154, 338). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Beim Erwärmen von Amygdalin mit Benzoylchlorid auf 70—80° entsteht ein Gemenge von **Di-** und **Tribenzoylamygdalin** (Schiff).

Amygdalinsäure $C_{20}H_{26}O_{12}$ s. Bd. II, S. 2108.

Mandelnitrilglykosid, Amygdonitrilglykosid $C_{14}H_{17}NO_6 = C_6H_5.CH(CN).O.CH.CH(OH).CH(OH).CH.CH(OH).CH_2.OH$ (Ringschluss O zwischen erstem und zweitem CH). *B.* Bei 7tägigem Stehen, bei 35°, unter häufigem Umschütteln, von 10 g gepulvertem Amygdalin mit 90 ccm einer [durch 20stündiges Auslaugen bei 35° von 1 Thl. gewaschener und getrockneter Brauereihefe mit 20 Thln. Wasser dargestellten] Lösung und 0,8 Thln. Toluol (E. Fischer, *B.* 28, 1509). Man versetzt mit dem doppelten Volumen Alkohol, erwärmt mit Thierkohle auf 50° und dampft die filtrirte Lösung im Vakuum ein. Der zurückbleibende Syrup wird mit Essigäther extrahirt. — Feine Nadeln (aus heifsem $CHCl_3$). Schmilzt gegen 147—149°. Für die wässrige Lösung (von 9 %) ist $[\alpha]_D = 26,85°$ bei 20°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Löslich in 20 Thln. heifsem Essigäther und in ca. 200 Thln. warmem $CHCl_3$. Schmeckt bitter. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Wird von Emulsin in Bittermandelöl, Blausäure und Traubenzucker gespalten.

8. Antiarin $C_{27}H_{42}O_{10} + 4H_2O$. *V.* Im Milchsaft von Antiaris toxicaria *Lechen.* (Upas Antiar). Dient den Bewohnern des indischen Archipels zum Vergiften der Pfeile. — *D.* Man schüttelt den Milchsaft sechsmal mit $^1/_4$ des Vol. Aethers aus, giefst den Aether ab und fällt aus dem Rückstande, durch das gleiche Volumen Alkohol (von 95 %), Salpeter. Das Filtrat wird abdestillirt und aus dem Rückstande, durch Alkohol, noch KNO_3 entfernt. Das Filtrat davon engt man ein und krystallisirt den Rückstand aus heifsem Wasser um (Kiliani, *Privatmitth.*; vgl. Mulder, *A.* 28, 304; Ludwig, de Vry, *Z.* 1869, 351). — Blätter und auch Tafeln (aus Wasser). Erweicht bei 220° und schmilzt gegen 225°. Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, in Antiarigenin und Antiarose.

Antiarigenin $C_{21}H_{30}O_5$ (bei 105°). *B.* Bei $1^1/_2$stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 1 Thl. Antiarin mit 8 Thln. Alkohol (von 50 %) und 2 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,19) (Kiliani). $C_{27}H_{42}O_{10} = C_{21}H_{30}O_5 + C_6H_{12}O_5$ (Antiarose). Man lässt 3 Tage kalt stehen und befördert das Krystallisiren durch Reiben der Glaswände. — Glänzende Nadeln (aus Holzgeist). Wird bei 170° intensiv gelb und schmilzt gegen 180°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (von 95 %).

9. Aphrodäscin $C_{52}H_{82}O_{23}$. *V.* In den reifen Samen der Rosskastanien an Basen gebunden (ROCHLEDER, *J.* 1862, 491). Wird aus den Samen durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen. — Amorphes Pulver, dessen Staub heftiges Niefsen erregt. Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Aescinsäure und Buttersäure. $C_{52}H_{82}O_{23} + 3H_2O = 2C_{24}H_{40}O_{12} + C_4H_8O_2$. — $Ba(C_{52}H_{81}O_{23})_2$ und $Ba(C_{52}H_{81}O_{23})_2 + 5H_2O$. Schwer löslich.

10 Apiin $C_{27}H_{32}O_{16}$. *V.* In dem vor der Blüthe gesammelten Petersilienkraute (Apium petroselinum) (BRACONNOT, *A.* 48, 349; PLANTA, WALLACE, *A.* 74, 262). — *D.* Man kocht Petersilienkraut wiederholt mit Wasser aus. Beim Erkalten des colirten Auszuges scheidet sich eine grüne Gallerte aus, die man trocknet und mit Alkohol extrahirt. Der heifs filtrirte, alkoholische Auszug wird in Wasser gegossen und der Niederschlag in gleicher Weise noch einige Male in heifsem Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. Er wird dann in Alkohol gelöst, die Lösung stark koncentrirt und beim Erkalten umgerührt. Man filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, ehe die Ausscheidung von Gallerte erfolgt. Die Krystalle wäscht man mit heifsem Wasser (LINDENBORN, *B.* 9, 1123). — Nadeln. Schmelzpunkt: 228° (GERICHTEN, *B.* 9, 1124). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und noch leichter in Alkohol, unlöslich in Aether. Scheidet sich aus wässeriger oder alkoholischer Lösung, bei ruhigem Erkalten, als dicke Gallerte ab. Löslich in Alkalien mit hellgelber Farbe. Stark rechtsdrehend in schwach alkalischer Lösung; $[\alpha]_j = +173°$. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe, mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung. Wird nicht von Bleizucker, aber von Bleiessig gelb gefällt. Wird von Chromsäuremischung, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zu CO_2 und Ameisensäure oxydirt. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Zerfällt, beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,04), in Glykose und Apigenin. $C_{27}H_{32}O_{16} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_5$.

Apigenin $C_{15}H_{10}O_5$ *B.* S. oben (GERICHTEN, *B.* 9, 1124). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Sublimirt, ohne zu schmelzen und unter theilweiser Zersetzung, bei 292 bis 295°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heifsem Wasser, unlöslich in Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin, Protokatechusäure, etwas Ameisensäure, Oxalsäure und p-Oxybenzoësäure.

11. Arbutin $C_{12}H_{16}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. *V.* In den Blättern der Bärentraube (Arbutus uva ursi) (KAWALIER, *A.* 84, 356) und des Wintergrüns (Pyrola umbellata) (ZWENGER, HIMMELMANN, *A.* 129, 205). In den Preifselbeeren (Vaccinium Vitis Idaea) (CLAASSEN, *J.* 1870, 877; 1885, 1761). — *D.* Man kocht die Blätter der Bärentraube mit Wasser aus, fällt die Lösung mit Bleiessig und filtrirt, behandelt das Filtrat mit H_2S und dampft ein. — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 165—166° (SCHIFF, *A.* 206, 165); 170° (Z., H.). Entwässertes Arbutin schmilzt bei 144—146°; die erstarrte Substanz schmilzt beim Erhitzen erst bei 162°. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, weniger in kaltem und in Alkohol, fast unlöslich in Aether (STRECKER, *A.* 107, 229). Schmeckt bitter. Entwickelt bei 140—160° Hydrochinon und hinterlässt Glykosan (HABERMANN, *M.* 4, 774). Zerfällt, beim Behandeln mit Emulsin oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose und Hydrochinon. $C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_6O_2$. Liefert, beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, Chinon und Ameisensäure. Chlor, in wässerige Arbutinlösung geleitet, erzeugt Di- und Trichlorchinon (STRECKER, *A.* 118, 295). Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Giebt, mit einer verdünnten Eisenchloridlösung, eine blaue Färbung (SCHIFF, *A.* 154, 246).

Pentacetylarbutin $C_{22}H_{26}O_{12} = C_{12}H_{11}(C_2H_3O)_5O_7$. *D.* Durch Erhitzen von Arbutin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, sehr leicht in heifsem Alkohol.

Pentabenzoylarbutin $C_{47}H_{36}O_{12} = C_{12}H_{11}(C_7H_5O)_5O_7$. *D.* Aus Arbutin, Benzoylchlorid (SCHIFF) und Natronlauge (KUENY, *H.* 14, 369). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 159—165° (K.). Wenig löslich in kochendem Alkohol.

Dinitroarbutin $C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_7 + 2H_2O$. *D.* Durch Eintragen von Arbutin in, durch Eis gekühlte, koncentrirte Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Alkohol (STRECKER, *A.* 118, 292; HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 177, 343). — Goldgelbe, dünne Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, unter Abscheidung von Dinitrohydrochinon.

Pentacetyldinitroarbutin $C_{22}H_{24}N_2O_{16} = C_{12}H_9(NO_2)_2(C_2H_3O)_5O_7$. *D.* Durch Auflösen von Pentacetylarbutin in koncentrirter Salpetersäure oder besser durch Kochen von Dinitroarbutin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol).

Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge, schon in der Kälte, zerlegt.

Diarbutin $C_{25}H_{32}O_{14}$ (?). *B.* Beim Eintragen von Ag_2CO_3 oder Ag_2O in eine 50—60° warme Lösung von Arbutin (SCHIFF, *A.* 154, 244). — Gelber Syrup, der nach längerem Stehen theilweise undeutlich krystallisirt. Aeufserst löslich in Wasser und daraus durch absoluten Alkohol in krystallinischen Flocken fällbar. Schmeckt nicht bitter. Wird durch Zn und H_2SO_4 wieder in Arbutin umgewandelt.

Methylarbutin $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O$. *V.* Findet sich, neben Arbutin, in den Blättern der Bärentraube (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 177, 334; SCHIFF, *A.* 206, 159). — *B.* Aus Arbutin mit Methyljodid und Kali (SCHIFF, *B.* 15, 1841; MICHAEL, *Am.* 6, 337). — Lange, seideglänzende Nadeln. Krystallisirt auch wasserfrei in kugelförmigen Aggregaten kleiner Blättchen. Schmelzp.: 175—176°. Sehr leicht löslich in Holzgeist und Weingeist, sehr wenig in Aether; ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr reichlich in heifsem. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Linksdrehend. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose und Hydrochinonmethyläther. $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4(OH).OCH_3$.

Durch Stehenlassen einer Lösung von Hydrochinonmethylätherkali in absolutem Alkohol mit Acetochlorhydrose erhielt MICHAEL (*Am.* 5, 177) ein **Methylarbutin** $C_{13}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$, das aus Wasser in seideglänzenden, bitterschmeckenden Nadelbüscheln krystallisirte und bei 168—169° schmolz. Es löste sich leicht in Wasser und Alkohol und gar nicht in Aether. Es reducirte nicht FEHLING'sche Lösung und wurde durch Eisenchlorid nicht gebläut. Verdünnte Mineralsäuren und ebenso Emulsin spalteten es, beim Erwärmen, in Glykose und Hydrochinonmethyläther.

Benzylarbutin $C_{19}H_{22}O_7 + H_2O = C_{12}H_{15}O_7.CH_2.C_6H_5 + H_2O$. *D.* Aus 5 Thln. Arbutin, 1 Thl. KOH, 2,16 Thln. Benzylbromid und Alkohol (H. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 366). Die vom KBr abfiltrirte Lösung wird mit CO_2 behandelt, die wieder filtrirte Lösung verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. — Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 161°. 1 Thl. löst sich bei 23° in 530 Thln. Wasser; viel leichter löslich in kochendem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Hydrochinonbenzyläther und Glykose.

Benzylnitroarbutin $C_{19}H_{21}NO_9 + H_2O = C_{12}H_{14}(NO_2)O_7.C_7H_7 + H_2O$. *D.* Man trägt Benzylarbutin allmählich in abgekühlte, farblose, koncentrirte Salpetersäure ein, wäscht die nach $\frac{1}{2}$stündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser und krystallisirt sie wiederholt aus essigsäurehaltigem Wasser um (SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 370). — Hellgelbe, kleine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 142—143°. In kaltem Wasser weniger löslich als Benzylarbutin. Wird durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Glykose und Nitrohydrochinonbenzyläther verwandelt.

12. Argyräscin $C_{27}H_{42}O_{12}$ (bei 30°). *V.* In kleiner Menge, zumeist an Basen gebunden, in den Cotyledonen der reifen Samen von Aesculus Hippocastanum (ROCHLEDER, *J.* 1862, 489; 1867, 751). — Mikroskopische, sechsseitige Tafeln (aus wässerigem Alkohol). Löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure und noch leichter in Alkalien. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, schleimig, amorph gefällt. Wird von verdünnter Salzsäure in Argyräscetin und Zucker zerlegt. $C_{27}H_{42}O_{12} = C_{21}H_{30}O_6 + C_6H_{12}O_6$. Beim Erhitzen mit Kalilauge entstehen Aescinsäure und Propionsäure. $C_{27}H_{42}O_{12} + 2H_2O = C_{24}H_{40}O_{12} + C_3H_6O_2$.

Argyräscetin $C_{21}H_{30}O_6$. *B.* Siehe Argyräscin. — Amorph, kreideähnlich. Löslich in Säuren, unlöslich in Wasser.

13. Asebofuscin $C_{18}H_{18}O_8$. *V.* In den Blättern von Andromeda japonica (EYKMAN, *R.* 2, 201). — Rothbraun. Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Alkohol, Essigsäure und Alkalien. Beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure wird violettes **Asebopurpurin** gebildet.

Asebotin $C_{24}H_{28}O_{12}$. *V.* In den Blättern von Andromeda japonica *Thunb.* (EYKMAN, *R.* 2, 99). — Nadeln. Schmelzp.: 147,5°; spec. Gew. = 1,356 bei 16°. Wenig löslich in kaltem Wasser, absolutem Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Eisessig. Schmeckt bitter. Nicht giftig. Wird von Bleiessig, nicht aber von Bleizucker, gefällt. Leicht löslich in verdünnten Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Spaltet sich, beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, in Glykose und

Asebogenin $C_{18}H_{18}O_7 = C_{24}H_{28}O_{12} + H_2O - C_6H_{12}O_6$. Feine Nadeln (E.). Sehr wenig löslich in Wasser und $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien. Wird durch Bleiessig gefällt.

14. Atractylin, Atractylsäure s. Bd. II, S. 2109.

15. Boldoglykosid $C_{30}H_{52}O_8$. *V.* In den Blättern von Boldoa fragrans (CHAPOTEAUT *Bl.* 42, 291). — *D.* Man kocht die Blätter mit Alkohol aus, verdunstet den alkoholischen Auszug, säuert den Rückstand an und schüttelt mit Aether aus. — Zerfällt, beim Erwärmen mit Salzsäure, in CH_3Cl, Glykose und einen Syrup $C_{19}H_{28}O_3$, der sich nicht in Wasser löst.

16. Bryonin $C_{48}H_{80}O_{19}$. *V.* In der Wurzel von Bryonia alba (WALZ, *J.* 1858, 521). Kann der Wurzel durch Alkohol entzogen werden. — Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker, Bryoretin $C_{21}H_{35}O_7$ (?) und Hydrobryotin $C_{21}H_{37}O_8$ (?). $C_{48}H_{80}O_{19} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{21}H_{35}O_7 + C_{21}H_{37}O_8$. Bryoretin ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Aether; Hydrobryotin löst sich in Alkohol, aber nicht in Wasser und Aether.

Reaktionen des Bryonins: JOHANNSON, *Fr.* 24, 157.

Nach MASSON (*Bl.* [3] 9, 1054) ist Bryonin $C_{34}H_{48}O_9$ amorph, sehr bitter, unlöslich in Aether und $CHCl_3$, löslich in Wasser und Alkohol. $\alpha_D = 41{,}25^0$. Die Alkalisalze sind unlöslich in Alkalilauge. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 zerfällt Bryonin in Glykose und amorphes, rechtsdrehendes Bryogenin $C_{28}H_{38}O_4$. Die Bryoniawurzel enthält aufserdem rothes, amorphes, in Wasser unlösliches Bryoresin $C_{37}H_{68}O_{18}$ (M.).

17. Caïncin, Caïncasäure $C_{40}H_{64}O_{18}$. *V.* In der Wurzelrinde von Chiococca racemosa (HLASIWETZ, ROCHLEDER, *J.* 1850, 387). — *D.* Die Wurzelrinde wird mit Alkohol ausgekocht, die Lösung mit Bleizucker gefällt und das Filtrat davon mit Bleiessig gefällt. Der erste Niederschlag hält Gerbsäure und etwas Caïncin, die gröfsere Menge von Letzterem findet sich aber im zweiten Niederschlage. — Kleine, glänzende Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Löslich in 600 Thln. Wasser, ebenso schwer löslich in Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol (PELLETIER, CAVENTOU, FRANÇOIS, *Berz. Jahresb.* 11, 223). Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure, in Caïncetin und einen Zucker, der verschieden von Glykose ist (ROCHLEDER, *J.* 1862, 488). $C_{40}H_{64}O_{18} + 3H_2O = C_{22}H_{34}O_3 + 3C_6H_{12}O_6$ (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 538). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht ein Körper $C_{36}H_{58}O_{15}$. — Der durch Bleizucker in Caïncinlösung hervorgebrachte Niederschlag scheint $Pb_2.C_{40}H_{60}O_{18}$, jener durch Bleiessig $4PbO.C_{40}H_{64}O_{18}$ zu sein (H., R.).

Caïncetin $C_{22}H_{34}O_3$. *B.* S. oben. — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol) (ROCHLEDER, *J.* 1862, 488). Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, als durchsichtige Gallerte ausgeschieden. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Buttersäure und Caïncigenin. $C_{22}H_{34}O_3 + 3H_2O = 2C_4H_8O_2 + C_{14}H_{24}O_2$. — Das Caïncigenin ist dem Aescigenin homolog und gleicht diesem vollkommen.

Verbindung $C_{36}H_{58}O_{15}$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Caïncin in wässrigem Alkohol mit Natriumamalgam (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 538). $C_{40}H_{64}O_{18} + H_4 = C_{36}H_{58}O_{15} + C_4H_8O_2$ (Buttersäure) $+ H_2O$. — Krystallinisch; unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Alkalien. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure, unter Abscheidung eines Körpers $C_{18}H_{28}O_2$, der sich in Aether viel leichter löst, als in Alkohol. $C_{36}H_{58}O_{15} + 3H_2O = C_{18}H_{28}O_2 + C_6H_{12}O_6$ (Zucker) $+ 2C_6H_{12}O_5$.

18. Camellin $C_{53}H_{84}O_{19}$. *V.* Im Samen von Camellia japonica (KATZUJAMA, *J.* 1878, 977). — Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Zucker.

19. Cerberin $C_{27}H_{40}O_8$. *V.* In den Samen von Cerbera Odollam *Gaertn.* (PLUGGE, *R.* 12, 26). Wird aus den entfetteten Samen durch Alkohol ausgezogen. — Krystalle (aus Aether). Schmilzt, unter beginnender Zesetzung, bei 191—192°. Sehr schwer löslich in Wasser, CS_2 und Ligroïn. Löslich in 8,8 Thln. $CHCl_3$ und in 12,4 Thln. Alkohol (von 90 %). Linksdrehend. Zerfällt, beim Erhitzen (in alkoholischer Lösung) mit Schwefelsäure, in Glykose und

Cerbertin $C_{19}H_{26}O_4$ (citronengelbes, amorphes Pulver; Schmelzp.: 85,5°; inaktiv; unlöslich in Ligroïn).

20. Cerebroside. Finden sich an phosphorhaltige Substanzen gebunden in der Gehirnsubstanz, im Protagon und in Eiterarten. Beim Erwärmen dieser Verbindungen mit

Baryt (gelöst in Holzgeist) werden die Cerebroside abgespalten. Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 werden aus den Cerebrosiden Zuckerarten und NH_3 abgeschieden. Sie verbinden sich mit Baryt.

Cerebrin, Phrenosin $C_{70}H_{140}N_2O_{13}$ (?). *V.* In der Gehirnsubstanz (THUDICHUM, *J. pr.* [2] 25, 19). — *B.* Entsteht, neben Kerasin und Enkephalin, bei Erhitzenm von Gehirnsubstanz (PARCUS, *J. pr.* (2] 24, 318) oder Protagon (KOSSEL, FREYTAG, *H.* 17, 441) mit Barytlösung. — *D.* Man erwärmt eine Lösung von Protagon in Holzgeist mit einer Lösung von Barythydrat in Holzgeist, einige Minuten lang, filtrirt dann ab, wäscht den Niederschlag mit ätzbarythaltigem Holzgeist und zerlegt ihn dann, unter Wasser, durch CO_2. Das Gemenge von $BaCO_3$, Cerebrin u. s. w. wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und mit absol. Alkohol bei 50° digerirt. Aus der Lösung krystallisirt, beim Verdunsten, zunächst Cerebrin (KOSSEL, FREYTAG). — Scheidet sich aus der koncentrirten, heifsen Lösung in kleinen, durchsichtigen Kügelchen ab. Schmelzp.: 170—176°. Liefert, in Gegenwart von Benzol, mit Brom ein rechtsdrehendes Derivat $C_{70}H_{137}Br_3N_2O_{13}$ (K., FR.). Beim Kochen mit verd. HNO_3 entstehen Neo-Stearinsäure, Schleimsäure, Phrenylin u. a. Körper (THUDICHUM, *J. pr.* [2] 53, 82). Zerfällt, bei 24stündigem Erhitzen mit 11 Thln. verdünnter Schwefelsäure (von 2%) auf 130°, in Galaktose, Neurostearinsäure und Sphingosin. Behandelt man Cerebrin nur kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Phrenosinhydrat $C_{41}H_{81}NO_9$ (?). Bei weiterer Einwirkung der Säure zerfällt Cerebrin in Aesthesin und Galaktose. Beim Erhitzen von Cerebrin mit Barythydrat auf 100—120° entstehen Psychosin und Stearinsäure. Diese Spaltung erfolgt auch beim Erhitzen von Phrenosin mit Alkohol und Schwefelsäure.

Sphingosin $C_{17}H_{35}NO_2$. *B.* Bei 24stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phrenosin mit 11 Thln. 3procentiger Schwefelsäure auf 130°. Die Behandlung des Phrenosins mit immer neuen Mengen Schwefelsäure wird so oft wiederholt, als Galaktose abgespalten wird. Dann löst man den unlöslichen Antheil in heifsem Weingeist, verdampft die Lösung zur Trockne und entzieht dem Rückstande, durch Aether, Stearinsäure. Das ungelöst bleibende Sphingosinsulfat lässt man im Wasser aufquellen und erwärmt es dann mit Kalilauge. Es scheidet sich die freie Base ob, die man in Aether löst (THUDICHUM). — Krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich, auf Zusatz von etwas Zucker oder Galaktose, purpurn. Die Salze lösen sich in Wasser und noch leichter in säurehaltigem Wasser. Verbindet sich, bei Abwesenheit von Wasser, mit Kali. — $C_{17}H_{35}NO_2.HCl$. Speerförmige Nadeln. Etwas löslich in Alkohol, in warmem Wasser mehr als in kaltem. Ist bei 0° sehr wenig löslich in Wasser. — $(C_{17}H_{35}NO_2)_2.H_2SO_4$.

Psychosin $C_{23}H_{45}NO_7$. *B.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phrenosin mit 1 Thl. Wasser und 2 Thln. krystallisirtem Barythydrat auf 120° (THUDICHUM). Man entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2, dampft ein und zieht das Psychosin durch kalten Alkohol aus. Man reinigt es durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Alkali. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Phrenosin mit Schwefelsäure, so entstehen Stearinsäureäthylester und Psychosin. — Stärkemehlartig. Löslich in verdünnten Säuren; die Lösungen werden durch überschüssige Säure (HCl, HNO_3) vollständig ausgefällt. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen purpurfarbig. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120°, in Galaktose und Sphingosin.

Aesthesin $C_{35}H_{69}NO_3$. *B.* Nach der ersten Hydratation wird aus Phrenosin Galaktose abgespalten, und es entsteht Aesthesin (THUDICHUM). — Sechsseitige Tafeln. Löslich in Aether. Färbt sich, beim Erwärmen mit Vitriolöl und etwas Zucker, purpurn.

Kerasin, Homocerebrin $C_{70}H_{138}N_2O_{12}$ (?). *B.* Entsteht, in viermal geringerer Menge als Cerebrin, beim Erhitzen von Ochsenhirn mit Barytlösung (PARCUS, *J. pr.* [2] 24, 333; KOSSEL, FREYTAG, *H.* 17, 443). Vgl. Phrenosin. Ist in absolutem Alkohol viel löslicher als Cerebrin und findet sich daher in den alkoholischen Lösungen von der Darstellung des Cerebrins. Von einer Beimengung an Enkephalin befreit man es durch Umkrystallisiren aus Aceton. — Scheidet sich bei langsamem Verdunsten der Lösungen in äufserst feinen, nadelförmigen Gebilden aus. Aus der gesättigten, heifsen, alkoholischen Lösung fällt es, beim Erkalten, in äufserst feinen, büschelförmig angeordneten Nadeln aus, welche die Flüssigkeit zur Gallerte oder zum festen Kuchen gestehen machen. Schmilzt im Reagenzglase unzersetzt: bei langsamem Erhitzen schmilzt es bei 155° zum braunen Syrup. Quillt in heifsem Wasser auf; löst sich in heifsem Aether und in allen Lösungsmitteln des Cerebrins. Reagirt neutral. Indifferent. Verhält sich gegen Wasser, Alkalien und Säuren wie Cerebrin. Beim Kochen mit verd. HNO_3 werden 3 Mol. Stearinsäure abgespalten.

Enkephalin $C_{102}H_{206}N_4O_{19}$ (?). *B.* Ensteht, in kleiner Menge, beim Kochen von Ochsengehirn mit Barytlösung (PARCUS, *J. pr.* [2] 24, 337). — *D.* Siehe Homocerebrin. —

Scheidet sich, bei langsamem Verdunsten der Lösungen, in leicht gekrümmten Blättchen aus. Fällt aus heifsen Acetonlösungen in körnigen Massen nieder. Die alkoholische Lösung bildet eine Gallerte. Quillt in heifsem Wasser auf und bildet einen Kleister (Cerebrin und Homocerebrin bilden mit heifsem Wasser keinen Kleister). Zersetzt sich von 125° an und bildet bei 150° eine braune Flüssigkeit.

Ist vielleicht ein Zersetzungsprodukt des Cerebrins oder Homocerebrins (Parcus).

21. Chinovin $C_{30}H_{48}O_8$ oder $C_{38}H_{62}O_{11}$ (?). a. *α*-Chinovin. *V.* In der falschen Chinarinde (von China nova s. surinamensis (Pelletier, Caventou), auch in den echten Chinarinden (Winckler, *A.* 17, 161; 40, 323). In allen Theilen der auf Java kultivirten China Calisaya, am meisten in den holzigen Theilen der Wurzeln (2,6 %), im Holze des Stammes (1,8 %) und in der Wurzelrinde (1,1 %) (de Vrij, *J.* 1859, 578). In der Tormentillwurzel, insofern aus derselben Chinovasäure und Zucker erhalten werden können (Rembold, *A.* 145, 9). — *D.* Man kocht die Rinde von China nova mit Kalkmilch aus und fällt die Lösung mit HCl. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Kalkmilch und Fällen mit HCl und dann durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt (Schnedermann, *A.* 45, 278; Hlasiwetz, *A.* 79, 145; Liebermann, Giesel, *B.* 16, 928). — Krystallinisches Pulver. Fast unlöslich in heifsem Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$ und absolutem Aether, leichter in verdünntem Alkohol und daraus durch Wasser in glitzernden Schüppchen fällbar. Krystallisirt, aus stärkerem Alkohol, in sehr kleinen Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol von 98°, scheidet sich aber, beim Verdunsten dieser Lösung über H_2SO_4, gummiartig ab. Löslich in NH_3, wässrigen Alkalien, Kalk- und Barytwasser. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +56,6°$ (L., G.); 59,1° (Oudemans, *R.* 2, 162). Reducirt nicht Fehling'sche Lösung. Gährt nicht mit Hefe. Löst sich in Vitriolöl mit orangegelber Farbe unter Entwickelung von CO. Geht bei 160—180° in $C_{30}H_{46}O_7$ über. Zerfällt, beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung, in Chinovasäure und Chinovoseäthyläther (Gilm, Hlasiwetz, *A.* 111, 183). Verbindet sich mit Basen. — PbO. $C_{30}H_{48}O_8$. *D.* Durch Fällen einer alkoholischen Chinovinlösung mit alkoholischem Bleiacetat (Schnedermann). — $4C_{30}H_{48}O_8.3CuO$. Hellblauer Niederschlag (Schnedermann).

b. *β*-Chinovin. *V.* Findet sich nur in den Cuprearinden (von Remijiaarten) (Liebermann, Giesel, *B.* 16, 928). — *D.* Man verarbeitet die Rinde wie bei der Darstellung der Alkaloïde aus Chinarinde und trennt das Chinovin von den Alkaloïden durch HCl. Das rohe Chinovin wird mit Kalkmilch digerirt, die Lösung durch HCl gefällt, der Niederschlag in Alkohol gelöst und, in der Wärme, mit konc. NH_3 versetzt. Das ausfallende Chinovinammoniak wird abgepresst, durch Essigsäure zerlegt und das freie Chinovin abermals in das Ammoniaksalz übergeführt, welches man wieder durch Essigsäure zerlegt. Man löst nun das Chinovin in Alkohol und versetzt die Lösung mit Wasser bis zur Trübung (L., G.). — Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 235°. Unlöslich in absolutem Aether und Essigäther. Löst sich sehr leicht in absolutem Alkohol; die Lösung scheidet nach 24 Stunden eine Verbindung von Chinovin und Alkohol in Krystallen ab, so dass die Lösung nur noch 2,7 % Chinovin gelöst enthält. Rechtsdrehend; für eine 2,7 procentige Lösung in absolutem Alkohol ist $\alpha = +27,9°$. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die an der Luft kirschroth wird. Verhält sich im Allgemeinen wie *α*-Chinovin und giebt auch dieselben Spaltungsprodukte.

Verbindung $C_{38}H_{62}O_{11} + 5C_2H_6O$. *D.* Man verdunstet die Lösung von 1 Thl. *β*-Chinovin in 25 Thln. absoluten Alkohols über H_2SO_4 (L., G.). — Grofse, glasglänzende Prismen, die an der Luft äufserst rasch verwittern.

Chinovoseäthyläther, Aethylchinovosid, Chinovit $C_8H_{16}O_5 = C_6H_{11}O_5.C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Chinovin mit Alkohol und Salzsäuregas (Liebermann, Giesel, *B.* 16, 934). $C_{30}H_{48}O_8 + C_2H_6O = C_{24}H_{38}O_4$ (Chinovasäure) $+ C_6H_{11}O_5.C_2H_5$. — Die Lösungen des Chinovits trocknen im Exsiccator zu einem höchst hygroskopischen Glase ein. Destillirt, in kleinen Mengen, unzersetzt bei 300° (Liebermann, *B.* 17, 873). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +78,1°$ (L., F.); 60,5° (Oudemans, *B.* 2, 170). Löst sich in absolutem Aether. Schmeckt süfs und hinterher stark bitter. Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, in Chinovose und Alkohol. Liefert mit HNO_3 viel Oxalsäure.

Aethylchinovosediacetat $C_{12}H_{20}O_7 = C_2H_5O.C_6H_9O_2(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Bei 3 stündigem Erhitzen von 3 Thln. Chinovit mit 4 Thln. Natriumacetat und 8 Thln. Essigsäureanhydrid auf 160° (Liebermann, *B.* 17, 873). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 46—47°; Siedep.: 303°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Ligroïn.

Triphenylcarbaminchinovit $C_{29}H_{31}N_3O_8 = C_2H_5O.C_6H_8O(O.CO.NH.C_6H_5)_3$. *B.* Aus Chinovit und $C_6H_5.N.CO$ (Tesmer, *B.* 18, 971, 2606). — Flocken. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol.

Chinovose $C_6H_{10}O_5 = CH_3.CH.OH]_4.CHO$. *B.* Bei $1^1/_2$stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Chinovit mit 3 Thln. Schwefelsäure (von 3%) (E. FISCHER, LIEBERMANN, *B.* 26, 2418). — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser und in absol. Alkohol, sehr schwer in absol. Aether. Bei der Destillation mit HCl (von 12%) entsteht δ-Methylfurol. Bräunt sich mit Alkalien. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

22. Chiratin $C_{26}H_{48}O_{15}$. *V.* In den Stengeln von Ophelia chirata (HÖHN, *J.* 1869, 771). — *D.* Man kocht die Stengel mit Alkohol (von 60%) aus, destillirt den Alkohol ab und verdampft die Lösung mit $PbCO_3$ zur Trockne. Den Rückstand kocht man mit Wasser. Dadurch geht Opheliasäure in Lösung, während Chiratin zurückbleibt, das man in verdünntem Alkohol löst. — Dunkelgelbe, harzige Tropfen, die, beim Stehen, krümeligkrystallinisch werden. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, löslich in $CHCl_3$. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in Opheliasäure und Chiratogenin $C_{13}H_{24}O_3$. Dies ist eine gelbbraune, amorphe, bittere Substanz, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist; neutral, nicht fällbar durch Gerbsäure und FEHLING'sche Lösung nicht reducirend.

23. Chitin $C_{15}H_{26}N_2O_{10} = C_{30}H_{50}N_4O_{19} + nH_2O$. *V.* Bildet die Hautbedeckung (Panzer, Flügeldecken) der Insekten und Gliederthiere (ODIER, *Berz. Jahresb.* 4, 247; SCHMIDT, *A.* 54, 299; SCHLOSSBERGER, *A.* 98, 105, 115). In den Sepiaknochen (von Lolio vulgaris) (KRUKENBERG, *B.* 18, 992). In der Membran von (harten) Pilzen (Polyporus u. A.) (GILSON, *B.* 28, 821). — *D.* Man behandelt Hummerscheeren und -panzer nach einander mit verdünnter Säure, Kalilauge, Alkohol und Aether (SCHMIDT). — Farblose, amorphe Masse. Verbrennungswärme von 1 g = 4,655 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] 4, 231; STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 345). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien und verdünnten Säuren; löslich in koncentrirten Säuren (HCl, HNO_3, H_2SO_4). Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Glykosamin $C_6H_{13}NO_5$ und Essigsäure. Daneben entsteht viel Buttersäure und wenig Ameisensäure (SUNDWIK, *H.* 5, 387). Beim Lösen in Vitriolöl entstehen Essigsäure, NH_3 und ein Kohlenhydrat (Glykose?) (LEDDERHOSE; vgl. BERTHELOT, *J.* 1858, 482). Bei der trockenen Destillation von Chinin treten NH_3 und Essigsäure auf. Chitin bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert; beim Schmelzen mit Kali entstehen aber NH_3, Essigsäure, Buttersäure und Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Kali auf 180° wird Chitosan $C_{14}H_{26}N_2O_{10}$ gebildet. Liefert, mit Salpeterschwefelsäure, einen in Wasser unlöslichen Salpetersäureester $C_{30}H_{46}(NO_2)_4O_{19}$ (?), der beim Erhitzen explodirt (SUNDWIK). Verhalten gegen HCl und KClO: KRUKENBERG, *J. Th.* 1886, 31.

Chitosan $C_{14}H_{26}N_2O_{10}$. *B.* Entsteht, neben Essigsäure, beim Erhitzen von Chitin mit (10 Thln.) KOH und wenig Wasser auf 180° (ARAKI, *H.* 20, 498). Man wäscht das Produkt mit Wasser, löst es dann in Essigsäure und fällt durch Natronlauge. — Amorph. $[\alpha]_D = -17,8°$. Unlöslich in Wasser und verd. Kalilauge; sehr leicht löslich in Essigsäure und in verd. HCl. Wird durch verd. Jodlösung intensiv violett gefärbt. Liefert ein Triacetylderivat. Zerfällt, beim Kochen mit conc. HCl, in Ameisensäure, Essigsäure und Glykosamin.

Identisch mit GILSON's Mycosin (?).

Triacetylderivat $C_{20}H_{32}N_2O_{13} = C_{14}H_{23}(C_2H_3O)_3N_2O_{10}$. *B.* Beim Erhitzen auf 150° von Chitosan mit Essigsäureanhydrid (ARAKI, *H.* 20, 503). — Gleicht dem Chitosan. Unlöslich in verd. Säuren.

24. Glykosid in den blauen Blüthen von **Cichorium intybus** $C_{32}H_{34}O_{19} + 4^1/_2H_2O$ (NIETZKI, *J.* 1876, 851). *D.* Die getrockneten Blüthen werden mit Alkohol (von 60%) heiß extrahirt, der Alkohol abdestillirt, die Flüssigkeit mit Bleizucker und etwas Essigsäure gefällt und das durch H_2S entbleite Filtrat zum Syrup verdampft. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Nadeln. Schmilzt bei 215—220° unter Bräunung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol, unlöslich in Aether; löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit goldgelber Farbe. Schmeckt bitter. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Wird von Eisenchlorid nicht verändert; reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und FEHLING'sche Lösung in der Hitze. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in einen Körper $C_{20}H_{14}O_9$ und Glykose $C_{32}H_{34}O_{19} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{20}H_{14}O_9$.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_9$. *V.* Findet sich in den Cichorienblüthen, neben dem Glykosid $C_{32}H_{34}O_{19}$ (NIETZKI). — Nadeln; fast unlöslich in kochendem Wasser, schwer löslich in Aether, leichter in heißem Alkohol und in Essigsäure. Schmelzp.: 250—255°; sublimirt in Blättern. Wird von Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Chromsäuremischung wirkt nicht ein.

25. Colocynthin $C_{56}H_{84}O_{23}$ (?). *V.* In den Coloquinthen (die getrockneten, von der Schale befreiten Früchte von Citrullus Colocynthis *Arnott* — Syrien, Arabien, Aegypten). Wird daraus durch Ausziehen mit Alkohol erhalten (Walz, *J.* 1858, 531). — Mikroskopische, schiefrhombische Prismen. Fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol, löslich in heifsem. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker und in Aether lösliches, in Wasser unlösliches

Colocyntheïn $C_{44}H_{64}O_{13} = C_{56}H_{84}O_{23} + 2H_2O - 2C_6H_{12}O_6$. — Nach späteren Versuchen von Walz (*J.* 1861, 757) ist das Colocynthin ein krystallisirbares, völlig geschmackloses Harz.

Reaktionen des Colocyntheïns: Johannson, *Fr.* 24, 154.

26. Bestandtheile der **Condurangorinde.** Durch Alkohol (von 95 %) werden der Wurzel zwei Körper entzogen (Carrara, *G.* 22 [1] 239; vgl. 21, 210).

1. **α-Condurangin** $C_{20}H_{32}O_6$. Pulver. Schmelzp.: 60—61°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Benzol.

2. **l-Condurangin** $C_{18}H_{28}O_7$. Schmelzp.: 134°. Löslich in Wasser.

Conduransterin $C_{30}H_{50}O_2$. *V.* In der Condurangorinde (Carrara, *G.* 21, 210). — Amorph.

27. Coniferin $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O = CHO(CH.OH)_4.CH_2.O.C_6H_3(OCH_3).C_3H_4.OH + 2H_2O$. *V.* Im Cambialsafte der Coniferen (Hartig, Kubel, *Z.* 1866, 339). In den verholzten Geweben der Runkelrübe (Lippmann, *B.* 16, 44). In den Spargeln (Lippmann, *B.* 18, 3325). In der Schwarzwurzel (Scorzonera hispanica *L.*) (Lippmann, *B.* 25, 3221). — *D.* Zur Zeit der Holzbildung (im Frühjahr und zu Anfang des Sommers) werden frisch gefällte Stämme von Abies excelsa, Ab. pectinata, Pinus Strobus, Larix europaea u. a. in Stücke zersägt und die einzelnen Theile von der Rinde befreit. Durch Abschaben gewinnt man den Cambialsaft, den man aufkocht, filtrirt und auf 1/5 eindampft. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Auch kann man zunächst durch Bleizucker und NH_3 die Beimengungen aus dem Cambialsafte fortschaffen (Tiemann, Haarmann, *B.* 7, 609). — Atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 185°. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,51 Thle. wasserfreies Coniferin; reichlich löslich in heifsem Wasser, wenig in starkem Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend; für eine wässrige, 0,6 procentige Lösung ist bei 20°: $[\alpha]_D = -66{,}90^0$ (Wegscheider, *B.* 18, 1600). Die wässrige Lösung schmeckt schwach bitter, wird von Eisenchlorid nicht verändert und giebt mit Bleizucker und Bleiessig keine Niederschläge. Eine heifse, gesättigte Lösung von Phenol und koncentrirter Salzsäure färbt sich, auf Zusatz von etwas Coniferin, intensiv blau (T., *B.* 18, 1599). Trockenes Coniferin färbt sich, schon beim Erwärmen, mit konc. HCl, blau (Udranszky, *H.* 12, 368) (Nachweis des Phenols im Fichtenholz). Wird von Vitriolöl dunkelviolett gefärbt und löst sich dann mit rother Farbe auf. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Abscheidung von Glykose und eines Harzes. Wird durch Emulsin langsam (in 6—8 Tagen) in Glykose und Coniferylalkohol $CH_3O.C_6H_3(OH).C_3H_4.OH$ zerlegt. Liefert, beim Behandeln mit CrO_3, in der Kälte, Glykovanillin und mit Chromsäuregemisch Vanillin. $KMnO_4$ bildet Glykovanillinsäure $C_{14}H_{18}O_9$.

Tetracetconiferin $C_{24}H_{30}O_{12} = C_{16}H_{18}(C_2H_3O)_4O_8$. *D.* Durch Kochen von entwässertem Coniferin mit Essigsäureanhydrid (Tiemann, Nagai, *B.* 8, 1140). — Krystallinisch. Erweicht bei 99° und schmilzt bei 125—126°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und in Aether.

Tribenzoylconiferin $C_{37}H_{34}O_{11} = C_{16}H_{19}O_8(C_7H_5O)_3$. *B.* Aus Coniferin, Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (Kueny, *H.* 14, 367). — Amorph. Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Glykovanillylalkohol $C_{14}H_{20}O_8 + H_2O = C_6H_3(CH_2.OH)_{[1]}(OCH_3)_{[3]}(O.C_6H_{11}O_5)_{[4]} + H_2O$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer wässrigen Lösung von Glykovanillin mit Natriumamalgam (Tiemann, *B.* 18, 1597). Man neutralisirt die Lösung mit H_2SO_4, dampft stark ein, fällt mit absolutem Alkohol und dann noch mit Aether. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Nadeln. Fängt schon bei 60—80° an sich zu zersetzen. Schmilzt bei 120°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Linksdrehend. Wird von Emulsin in Glykose und Vanillylalkohol gespalten.

Glykovanillin $C_{14}H_{18}O_8 + 2H_2O = C_6H_3(COH)_{[1]}(OCH_3)_{[3]}(O.C_6H_{11}O_5)_{[4]}$. *B.* Bei 5tägigem Stehen eines Gemisches der Lösungen von 10 Thln. Coniferin in 200 Thln. H_2O und 8 Thln. CrO_3 in 100 Thln. Wasser (Tiemann, *B.* 18, 1596). Man kocht die Lösung

mit genügend $BaCO_3$, verdampft die vom Baryumsulfat und $Cr(OH)_3$ abfiltrirte Lösung, auf dem Wasserbade, zum Syrup und fällt aus diesem, durch absoluten Alkohol, glykovanillinsaures Baryum. Das Filtrat von diesem wird eingedampft und wieder mit absolutem Alkohol gefällt. Man dampft ein, löst den Rückstand in wenig absolutem Alkohol und fällt mit absolutem Aether. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 192°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend; für eine wässrige Lösung, 0,9% wasserfreies Glykovanillin enthaltend, ist bei 20° $[\alpha]_D = -88,63°$. Wird von Emulsin oder verdünnter H_2SO_4 in Glykose und Vanillin gespalten. Chamäleonlösung oxydirt zu Glykovanillinsäure. Natriumamalgam reducirt zu Glykovanillylalkohol.

Glykovanillinaldoxim $C_{14}H_{19}NO_8 + H_2O = C_6H_{11}O_5.O.C_6H_3(OCH_3).CH:N.OH + H_2O$. *B.* Aus Glykovanillin, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (TIEMANN, KEES, *B.* 18, 1664). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152°. Linksdrehend. Unlöslich in Aether. Wird durch Emulsin in Glykose und Vanillinaldoxim gespalten.

Glykovanillinsäure $C_{14}H_{18}O_9 + H_2O = COH(CH.OH)_4.CH_2.O[4].C_6H_3(OCH_3)[3].CO_2H[1] + H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Coniferin mit Kaliumpermanganatlösung (TIEMANN, REIMER, *B.* 5, 815). — Sehr feine, prismatische Krystalle, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren und dann bei 210—212° schmelzen. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwerer in kaltem, löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Aether. Geruchlos. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Zerfällt, durch Emulsin oder beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Glykose und Vanilinsäure $C_8H_8O_4$. Auch beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Vanillinsäure gebildet. Die Salze sind, bis auf das Bleisalz, leicht löslich in Wasser.

Tetracetylglykovanillinsäure $C_{22}H_{26}O_{13} = C_{14}H_{14}(C_2H_3O)_4O_9$. *D.* Aus Glykovanillinsäure und Essigsäureanhydrid bei 100° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 8, 1141). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 181—182°. Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, ziemlich leicht in kaltem Alkohol und Aether.

28. Convallamarin $C_{23}H_{44}O_{12}$. *V.* Findet sich, neben Convallarin, in den Maiblumen (Convallaria majalis) (WALZ, *J.* 1858, 518). — *D.* Die getrocknete, während der Blüthe oder nach dem Verblühen mit der Wurzel gesammelte Pflanze wird mit Alkohol (spec. Gew. = 0,84) erschöpft und der alkoholische Auszug mit Bleiessig gefällt. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdampft, wobei sich zunächst Convallarin ausscheidet. Die Mutterlauge davon wird mit Wasser verdünnt und durch Gerbsäure Convallamarin gefällt. Darstellung nach TANRET: *J.* 1882, 1130. — Pulver; leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Aether. Unlöslich in $CHCl_3$ und Fuselöl. Linksdrehend; in alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = -55°$ (TANRET). Schmeckt stark bitter. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker und

Convallamaretin $C_{20}H_{36}O_8$, das krystallinische Flimmern bildet, beim Kochen aber harzartig wird.

Convallarin $C_{34}H_{62}O_{11}$. *V.* und *D.* siehe Convallamarin. — Rektanguläre Säulen. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren, in Zucker und in Aether lösliches Convallaretin.

29. Convolvulin, Rhodeoretin $C_{32}H_{62}O_{16}$ (?). *V.* In der „knolligen" Jalapenwurzel (von Convolvulus Purga) (MAYER, *A.* 83, 121; 95, 161; KAYSER, *A.* 51, 81; TAVERNE, *R.* 13, 192). — *D.* Man erschöpft zerkleinerte Jalapenwurzel mit Alkohol (spec. Gew. = 0,815), verdunstet den Auszug schliefslich im Vakuum, wäscht den Rückstand mit heifsem Wasser und kocht das Ungelöste (1 Thl.) mit 3 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,815). Die alkoholische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit viel Aether zerrieben. Hierdurch wird Convolvulin gefällt, während Jalapin gelöst bleibt. Man reinigt das Convolvulin durch wiederholtes Lösen in wenig Alkohol und Fällen durch Aether (TAVERNE). — Amorph. Schmelzp.: 158°. Linksdrehend. Fast unlöslich in Wasser und in absolutem Aether. Leicht löslich in absol. Alkohol. Löst sich, unter Zersetzung, in Alkalien. Wird die Lösung in Barytwasser mit H_2SO_4 ausgefällt und dann gekocht, so entstehen: Rechts-Methyläthylessigsäure, Oxypentadekansäure und Glykose (?). Wird von koncentrirter Salpetersäure heftig oxydirt zu Oxalsäure und Ipomsäure $C_{10}H_{18}O_4$. Wirkt purgirend.

30. Coriamyrtin $C_{30}H_{36}O_{10}$. *V.* Im Gerberstrauch (Coriaria myrtifolia) (RIBAN, *Z.* 1866, 663). — *D.* Die jungen 40—60 cm langen Triebe werden ausgepresst, der Saft

mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat vom Niederschlage durch H_2S entbleit und im Wasserbade zum Syrup verdunstet. Durch Aether wird, aus dem Rückstande, das Coriamyrtin ausgezogen und aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute: 0,22 %. — Schiefe, rhomboidale Prismen. Schmeckt bitter. Schmelzp.: 220°. Bei 22° lösen 100 Thle. Wasser 1,44 Thle., und 100 Thle. Alkohol 2,0 Thle. Leicht löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Ist in alkoholischer Lösung rechtsdrehend. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Harze und Zucker (?). Rauchende Jodwasserstoffsäure wirkt bei 100° leicht ein und liefert einen schwarzen Körper, der sich in absolutem Alkohol löst. Fügt man einige Tropfen koncentrirter Natronlauge zu dieser Lösung, so entsteht eine fuchsinrothe Färbung (empfindliche Reaktion). Beim Erhitzen von Coriamyrtin mit überschüssigem Kalk- oder Barythydrat auf 100° und Entfernen der gelösten Erden mit CO_2 erhält man spröde Salze (z. B. $Ba.C_{30}H_{46}O_{16}$), die sich sehr leicht in Wasser, aber wenig in kaltem Alkohol lösen. Die aus den Salzen abgeschiedene Säure ist amorph, in Wasser löslich. Sehr giftig.

Hexacetylcoriamyrtin $C_{42}H_{48}O_{16} + 3H_2O = C_{30}H_{30}(C_2H_3O)_6O_{10} + 3H_2O$. *D.* Durch Erhitzen von Coriamyrtin mit Essigsäureanhydrid auf 140° (Riban). — Durchsichtige, spröde Masse. Schmilzt unter 100°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Dibromcoriamyrtin $C_{30}H_{34}Br_2O_{10}$. *D.* Durch Versetzen einer alkoholischen Coriamyrtinlösung mit Brom. — Nadeln (aus Alkohol) (Riban). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem Alkohol. Schmeckt sehr bitter.

31. Crocin $C_{58}H_{86}O_{31}$. *V.* In den chinesischen Gelbschoten (Wong-shi, die Früchte von Gardenia grandiflora) (Mayer, *J.* 1858, 475; vgl. Orth, *J.* 1854, 663). — *D.* Die Gelbschoten werden mit Alkohol ausgekocht, vom Dekokte der Alkohol abdestillirt und die mit viel Wasser verdünnte rückständige Flüssigkeit einige Tage mit Thonerdehydrat stehen gelassen. Man filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag durch H_2S und zieht das Schwefelblei mit kochendem Alkohol aus. — Rothes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit Bleisalzen einen orangefarbenen Niederschlag. Eine koncentrirte, wässrige Lösung wird, auf Zusatz von Vitriolöl, erst indigblau, dann violett. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, in einen Zucker $C_6H_{12}O_6$ (der nur halb soviel CuO reducirt als Glykose) und Crocetin. $C_{58}H_{86}O_{31} + 4H_2O = C_{34}H_{46}O_{11} + 4C_6H_{12}O_6$.

Crocetin $C_{34}H_{46}O_{11}$. *B.* S. oben. — Dunkelrothes, amorphes Pulver (Mayer). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und auch etwas in Aether. Giebt mit Bleisalzen einen citronengelben Niederschlag. Verhält sich gegen Schwefelsäure wie Crocin. Rochleder (*J.* 1858, 475) hält das Crocin für identisch mit Polychroït, dem Farbstoff des Safrans.

32. Cyclamin $C_{20}H_{34}O_{10}$. *V.* In der Wurzel von Cyclamen europaeum (de Luca, *J.* 1857, 518), von Primula veris und wahrscheinlich überhaupt in den Primulaceen (Mutschler, *A.* 185, 214). — *D.* Die zerschnittenen Cyclamenknollen werden mit Alkohol von 65 bis 70 % ausgekocht und die Auszüge verdunstet. — Pulver, aus mikroskopischen Krystallen bestehend. Schmelzp.: 236° (M.). Der Staub erregt heftiges Niesen. Löslich in 71 Thln. Alkohol (von 96 %) (M.); unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2 und Ligroïn, löslich in Wasser. Die wässrige Lösung ist opalisirend und schäumt, beim Schütteln, wie Seifenwasser. Löslich in Vitriolöl mit dunkelrother Farbe. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure (sehr schwer durch verdünnte Schwefelsäure), in Cyclamiretin und amorphen, rechtsdrehenden, gährungsfähigen Zucker (M.). $3C_{20}H_{34}O_{10} = 2C_{15}H_{22}O_2 + 4C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_2$ (?). Auch Emulsin wirkt auf Cyclamin ein.

Cyclamiretin $C_{15}H_{22}O_2$. *B.* S. oben. — Weifs, amorph. Schmelzp.: 198° (M.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich mit Vitriolöl violettroth. Liefert mit HNO_3 schliefslich Oxalsäure. Wird von schmelzendem Kali sehr schwer angegriffen; dabei entstehen Ameisensäure, Buttersäure und ein krystallisirter Körper (M.; vgl Hilger, *J.* 1885, 1803).

Nach Luca (*Bl.* 32, 417) ist das reine, mannitfreie Cyclamin amorph; mit Hefe längere Zeit in Berührung, spaltet es Glykose und Mannit ab.

Michaud (*J.* 1887, 2305) ertheilt dem Cyclamin die Formel $C_{36}H_{56}O_{18}$ und dem Cyclamiretin — $C_{24}H_{36}O_8$. Chlorwasser oxydirt das Cyclamin zu Cyclaminsäure $C_{36}H_{56}O_{19}$; heifse Salpetersäure erzeugt Chrysolin $C_{15}H_{21}NO_6$.

Vielleicht ist Cyclamin identisch mit Saponin.

33. Danaïn $C_{14}H_{14}O_5$. *V.* In der Wurzel von Danais fragrans (Heckel, Schlagdenhauffen, *J.* 1885, 1815). — Lässt sich in einen Zucker und harziges Danaïdin $C_{22}H_{20}O_8$ spalten.

34. Daphnin $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$. *V.* In der Rinde von Daphne alpina (VAUQUELIN) und von D. Mezereum (Seidelbast) (GMELIN, BAER). — *D.* Das officinelle (alkoholische) Extrakt der Seidelbastrinde wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung durch Bleizucker gefällt und das Filtrat davon mit Bleiessig gekocht. Der jetzt erhaltene Niederschlag wird in Wasser vertheilt, durch H_2S zerlegt und die Lösung verdunstet (ZWENGER, *A.* 115, 1; ROCHLEDER, *J.* 1863, 592; STÜNKEL, *B.* 12, 110). — Rektanguläre Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann unter Zersetzung bei 200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem, etwas leichter in kaltem Alkohol und sehr leicht in kochendem; unlöslich in Aether. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit goldgelber Farbe; die Lösungen zersetzen sich rasch beim Kochen. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt eine ammoniakalische Silberlösung beim Kochen, aber nur sehr langsam die FEHLING'sche Lösung. Eisenchlorid färbt die koncentrirte, wässrige Lösung bläulich; beim Kochen scheidet sich ein dunkelgelber Niederschlag aus. Bleiessig bewirkt, in der Kälte, eine gelbe Färbung, und erst beim Kochen fallt ein gelblicher Niederschlag aus. — Daphnin ist isomer mit Aeskulin und zerfällt wie dieses, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Behandeln mit Emulsin, in Daphnetin und Zucker.

35. Datiscin $C_{21}H_{24}O_{11} + 2H_2O$. *V.* In der Wurzel von Datisca cannabina, welche in Lahore zum Gelbfärben der Seide benutzt wird (STENHOUSE, *A.* 98, 167; SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 277, 266). — *D.* Die Wurzeln werden mit Holzgeist ausgezogen, von dem Auszuge ein Theil des Holzgeistes abdestillirt und zum Rückstande heifses Wasser gegossen und heifs filtrirt. Das beim Erkalten auskrystallisirte Datiscin löst man in Alkohol und versetzt die Lösung mit wenig Wasser, wodurch zunächst beigemengtes Harz gefällt wird. — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 180°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in siedendem, leicht löslich in kaltem Alkohol, äufserst leicht in heifsem, wenig löslich in Aether. Löst sich in Alkalien und Erden mit tiefgelber Farbe. Schmeckt sehr bitter. Giebt mit Bleisalzen einen hellgelben, mit Eisenchlorid einen dunkelbräunlichgrünen Niederschlag. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Salicylsäure. Bei der Einwirkung von koncentrirter Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Rhamnose und Datiscetin.

Datiscetin $C_{15}H_{12}O_6 = C_6H_4\langle{CO \atop O}\rangle C_6(OH)_2(OCH_3)_2$. *D.* Man löst bei 130° getrocknetes Datiscin in konc. H_2SO_4 und giefst, nach 2 Stunden, in Wasser (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 277, 268; STENHOUSE). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 237°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und äufserst leicht in Aether. Die (gelbe) Lösung in Vitriolöl fluorescirt blau. Leicht löslich in Alkalien. Lässt sich zum Theil unzersetzt sublimiren. Beim Aufkochen einer eisessigsauren Lösung von Datiscetin mit überschüssigem Brom entstehen Bromanil und Tribromphenol (SCH., M., *A.* 278, 346). Giebt mit verdünnter Salpetersäure Nitrosalicylsäure und beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. Beim Kochen mit HJ entstehen CH_3J und ein bei 260° schmelzender Körper $C_{13}H_8O_6$. — $Pb.C_{15}H_{10}O_6$. Gelber Niederschlag.

36. Digitaleïn $C_{22}H_{38}O_9$. *V.* In den Blättern von Digitalis purpurea und D. lutea (WALZ, *J.* 1851, 567; 1858, 528; DELFFS, *J.* 1858, 528; vgl. NATIVELLE, *J.* 1872, 763). — *D.* Die Blätter werden mit Wasser ausgezogen, der Auszug mit Gerbsäure gefällt und das Filtrat vom erhaltenen Niederschlag mit PbO behandelt. Man filtrirt abermals, entbleit die Lösung durch H_2S und verdunstet. Aus dem so erhaltenen rohen Digitalin entzieht Aether **Digitalakrin** $C_{11}H_{22}O_2$, das aus Alkohol in Blättchen krystallisirt (WALZ). Das in Aether Unlösliche wäscht man mit kaltem Alkohol (von 70%) und löst es in kochendem Alkohol (von 80—85%) (DELFFS). — Mikroskopische, rundliche Körner. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; löst sich in Vitriolöl mit schmutziggrüner Farbe (GOERZ, *J.* 1873, 816). Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Zucker und Digitaliretin $C_{16}H_{26}O_3.C_{22}H_{38}O_9 = C_{16}H_{26}O_3 + C_6H_{12}O_6$. Wirkt narkotisch.

Digitalin. *V.* In den Blättern von Digitalis purpurea (NATIVELLE, *J.* 1869, 770). — *D.* Man erschöpft die Blätter durch Alkohol, fällt die Lösung durch Wasser und behandelt den Niederschlag mit $CHCl_3$, welcher Digitin löst. Das Ungelöste wird mit Aether gewaschen (NATIVELLE, *Bl.* 23, 88). Man erschöpft das Kraut mit Wasser und fällt den wässrigen Auszug mit Bleiessig und etwas alkoholischem Ammoniak. Der Niederschlag wird in Wasser vertheilt und mit H_2S behandelt, wobei Digitaleïn in das Wasser übergeht. Dem Schwefelblei entzieht man zuerst durch $CHCl_3$ das Digitalin und dann durch Alkohol das Digitin (PALM, *Fr.* 23, 22). — Kleine, glänzende Nadeln.

Viel wirksamer (narkotischer) als das amorphe Digitaleïn. Kaum löslich in Wasser, absolutem Aether und Benzol, in jedem Verhältniss löslich in $CHCl_3$, in 12 Thln. kaltem und in 6 Thln. kochendem, gewöhnlichem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Nach Flückiger *J.* 1873, 814) verliert Digitalin über Schwefelsäure 6,8% Wasser. Verdünnte Salzsäure spaltet das käufliche Digitalin in Dextrose, Galaktose und Digitogenin. — Goerz (*J.* 1873, 815) erhielt aus 3 kg Digitalisblättern 4,3 g Digitin, 13 g Digitaleïn und 0,015 g krystallisirtes Digitalin, das sich aber als ganz wirkungslos erwies. Das Digitin $(C_4H_9O_2)_x$ krystallisirt in Nadeln, löst sich nicht in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, löst sich leicht in Aether und Alkalien. Es ist ein Glykosid.

Schmiedeberg (*J.* 1875, 840) isolirte aus käuflichem Digitalin (aus Dig. purpurea dargestellt): Digitonin $C_{31}H_{52}O_{17}$, Digitalin $C_5H_8O_2$, Digitaleïn und Digitoxin.

Nach Kossmann (*J.* 1875, 776) enthalten die Digitalisblätter anfänglich nur lösliches Digitalin $C_{27}H_{45}O_{15}$, das schon zum Theil in der Pflanze, vollständig durch verdünnte Säuren, in unlösliches Digitalin $C_{21}H_{33}O_9$ und Zucker zerfällt. Das unlösliche Digitalin spaltet sich, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Digitaliretin $C_{15}H_{25}O_5$ und Glykose. Digitaliretin geht weiter über in das Anhydrid $C_{15}H_{21}O_3$.

Spektralreaktion des Digitalins: Hock, *J.* 1881, 977. — Reaktionen der Digitaline: Lafon, *Bl.* 44, 19.

Digitonin $C_{27}H_{46}O_{14} + 5H_2O$. *D.* Man krystallisirt (1 Thl.) käufliches (sogen. deutsches) Digitalin aus (4 Thln.) heifsem Alkohol (von 85%) und dann nochmals aus 12 Thln. desselben Alkohols um (Kiliani, *B.* 24, 339). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 235°, unter Gelbfärbung. Für eine 28procentige Lösung in Essigsäure (von 75%) ist $[\alpha]_D = -50°$. Löst sich in 50 Thln. Alkohol von 50% (Kiliani, *B.* 24, 3954). Verdünnte Salzsäure spaltet in Digitogenin $C_{15}H_{24}O_3$, Dextrose und Galaktose.

Digitogenin $C_{15}H_{24}O_3$. *B.* Beim Erhitzen von käuflichem Digitalin mit verd. Salzsäure (Kiliani, *B.* 23, 1557). $C_{27}H_{44}O_{13} + 2H_2O = C_{15}H_{24}O_3 + C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$. — Nadeln (aus siedendem Alkohol). Erweicht gegen 250°. 1 Thl. löst sich in etwa 35 Thln. siedendem, in mehr als 100 Thln. kalten Alkohols (von 93%) und in etwa 30 Thln. kaltem $CHCl_3$. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Digitogensäure $C_{14}H_{22}O_4$ oxydirt.

Acetylderivat $C_{17}H_{26}O_4 = C_{15}H_{23}O_3.C_2H_3O$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzpunkt: 178° (Kiliani, *B.* 24, 342). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, in Aether und Eisessig.

Digitogensäure $C_{14}H_{22}O_4$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (1 Thl.) Digitogenin in (30 Thln.) Eisessig allmählich mit einer Lösung von (0,7 Thln) CrO_3 in (7 Thln.) Eisessig und (1,4 Thln.) Wasser (Kiliani, *B.* 24, 342). Man verdünnt mit Wasser und schüttelt 6 Mal mit Aether aus. — Dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether, leicht in $CHCl_3$ und in heifsem Eisessig. Wird von $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, zu Oxydigitogensäure $C_{14}H_{20}O_4$ und Digitsäure $C_{10}H_{16}O_4$ oxydirt.

Oxim $C_{14}H_{21}NO_3 = C_{14}H_{20}O_2:N.OH$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° (Kiliani, Bazlen, *B.* 27 [2] 881). — $Ba(C_{14}H_{20}NO_3)_2 + 6H_2O$. — $Mg.(C_{14}H_{20}NO_3)_2$.

Oxydigitogensäure $C_{14}H_{20}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Man versetzt eine Lösung von (1 Thl.) Digitogensäure in (10 Thln.) Kalilauge (von 10%) mit 2procentiger Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rothfärbung (Kiliani, *B.* 24, 344). Man fügt zur filtrirten Lösung $\frac{1}{3}$ des Gewichts Alkohol (von 93%) und dann Essigsäure von 50% hinzu. — Nädelchen. Erweicht gegen 250°. Aeufserst schwer löslich in Alkohol, Eisessig u. s. w. — $Mg(C_{14}H_{19}O_4)_2$. Nädelchen.

Digitsäure $C_{10}H_{16}O_4$. *B.* Entsteht, neben Oxydigitogensäure, beim Versetzen einer Lösung von (1 Thl.) Digitogensäure und (3 Thln.) KOH in Wasser mit einer wässrigen Lösung von (2 Thln.) $KMnO_4$ (Kiliani, *B.* 24, 345). Man versetzt das Filtrat vom MnO_2 mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts an Alkohol (von 93%) und dann mit überschüssiger Salzsäure. Der entstehende Niederschlag besteht aus Digitsäure und Oxydigitogensäure. Man filtrirt sofort. Aus dem Filtrat scheidet sich, beim Stehen, Digitsäure aus. Das Gemenge von Digitsäure und Oxydigitogensäure löst man in 100 Thln. verd. Kalilauge und fällt partiell mit HCl. Hierbei fällt zunächst Oxydigitogensäure aus. — Nadeln. Schmelzp.: 192°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Liefert, bei der Oxydation, Digsäure $C_8H_{12}O_3$. Mit Eisessig, gesättigt mit HCl-Gas, entsteht α-Anhydrodigitsäure $C_{10}H_{16}O_4$. — $Ba(C_{10}H_{15}O_4)_2 + 6H_2O$. Warzen.

Digsäure $C_8H_{12}O_3$. Bei der Oxydation der Digitogensäure (Kiliani, Bazlen, *B.* 27 [2] 882). — Amorph. — $Ca(C_8H_{11}O_3)_2 + 6H_2O$. Krystalle.

α-**Anhydrodigitsäure** $C_{10}H_{16}O_4$. *B.* Aus Digitsäure und Eisessig, gesättigt mit HCl-Gas (KILIANI, BAZLEN, *B.* 27 [2] 882). — Schmelzp.: 245°. Liefert mit HCl-Gas und Eisessig (+ Essigsäureanhydrid) Acetyl-*β*-Anhydrodigitsäure.

β-**Anhydrodigitsäure** $C_{10}H_{14}O_3$. *B.* Das Acetylderivat entsteht beim Einleiten von HCl-Gas, unter Kühlung, in *α*-Anhydrodigitsäure, übergossen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (KILIANI, BAZLEN, *B.* 27 [2] 882). — Schmelzp.: 262—263°.

Acetylderivat $C_{12}H_{16}O_4 + H_2O = C_{10}H_{13}O_3(C_2H_3O) + H_2O$. *B.* Siehe *β*-Anhydrodigitsäure (K., B.). — Krystalle. Schmelzp.: 170°.

Digitoxin $C_{31}H_{50}O_{10}$. *V.* In den Blättern von Digitalis purpurea (SCHMIEDEBERG, *J.* 1875, 840; KILIANI, *Privatmitth.*). Kann dem Digitalinextrakt durch Aether entzogen werden. — Blätter (aus Alkohol (von 85%)). Schmelzp.: 145°. Wird, von alkoholischer Salzsäure, in Digitoxigenin und Digitoxose zerlegt. — Reaktion: KILIANI, *B.* 29 [2] 699.

Digitoxigenin $C_{22}H_{32}O_4$. *B.* Entsteht, neben Digitoxose, bei 4—5stündigem Stehen von 1 Thl. Digitoxin mit 8 Thln. Alkohol (von 50%) und 2 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,19) bei höchstens 25° (KILIANI). Man fügt 5 Thle. Wasser hinzu. $C_{31}H_{50}O_{10} = C_{22}H_{32}O_4 + C_9H_{18}O_6$ (Digitoxose, Tafeln, Schmelzp.: 101°; $[\alpha]_D = +46$). — Krystalle (aus Wasser). Erweicht bei 225° und schmilzt bei 230°, unter Gelbfärbung. Verbindet sich mit Aetzkali, löst sich aber nicht in K_2CO_3. — $K.C_{22}H_{31}O_4$. Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Methylalkohol.

37. Diosmin. *V.* In den Blättern von Diosma crenata (SPICA, *G.* 18, 1). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 243—244°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Löst sich, unter Zersetzung, in Alkalien. Wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 langsam zerlegt in Glykose und einen bei 126—130° schmelzenden Körper.

Identisch mit Hesperidin?

38. Dulcamarin $C_{22}H_{34}O_{10}$. *V.* In den Stengeln von Solanum Dulcamara (GEISSLER, *J.* 1875, 828). — Amorph. Löslich in Alkohol und Essigäther. Giebt mit Bleiessig einen Niederschlag $Pb.C_{22}H_{32}O_{10} + 3H_2O$ (und $+ 5H_2O$). Wird durch verdünnte Säuren in ein Harz Dulcamaretin und Zucker gespalten. $C_{22}H_{34}O_{10} + 2H_2O = C_{16}H_{26}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

39. Glykosid in den **Epheublättern** $C_{32}H_{54}O_{11}$. *D.* Die mit Wasser zerriebenen und ausgewaschenen Blätter werden mit Alkohol behandelt und der nach dem Verdunsten des Alkohols bleibende Extrakt erst mit kaltem Benzol und dann mit heifsem Aceton ausgezogen. In das Aceton geht das Glykosid über (VERNET, *J.* 1881, 991). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 233°. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Ligroïn, löslich in heifsem Benzol, Aceton, Aether und besonders Alkohol. Löst sich in heifsen Alkalien. Schmeckt süfs. In alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = -47,5°$ bei 22°. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in einen Zucker und den Körper $C_{26}H_{22}O_6$.

Der **Körper** $C_{26}H_{22}O_6$ krystallisirt in feinen Nadeln. Schmelzp.: 278—280° (VERNET). Etwas schwerer löslich als das Glykosid $C_{32}H_{54}O_{11}$; unlöslich in Alkalien. $[\alpha]_D = +42,6°$.

40. Ericolin $C_{34}H_{56}O_{21}$ (?). *V.* Neben Arbutin, in den Blättern von Arctostaphylos uva ursi (KAWALIER, *J.* 1852, 685). In den Blättern und Zweigen von Ledum palustre (ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1853, 573). Vorkommen in anderen Pflanzen: THAL, *J.* 1883, 1402. — Braungelbes, klebendes Harz. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in flüssiges, flüchtiges Ericolin und Zucker. $C_{34}H_{56}O_{21} + 4H_2O = C_{10}H_{16}O + 4C_6H_{12}O_6$. Das Ericinol wird auch bei der Spaltung des Pinipikrins gebildet. THAL ertheilt dem Ericolin die Formel $C_{26}H_{30}O_3$ und erklärt die Spaltung durch Säuren durch die Gleichung: $C_{26}H_{30}O_3 + 4H_2O = C_{20}H_{26}O$ (Ericinol) $+ C_6H_{12}O_6$.

41. Fragarianin. *V.* In der Wurzel von Fragaria vesca (PHIPSON, *J.* 1878, 971). Etwas löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt, bei der trockenen Destillation, wenig Brenzkatechin und beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. Spaltet sich, beim Kochen mit HCl, in Zucker und rothes, amorphes **Fragarin**.

42. Fraxin $C_{16}H_{18}O_{10} = CH_3O.C_6H(O.C_6H_{11}O_5,OH)\langle\begin{smallmatrix}CH:CH\\O-CO\end{smallmatrix}$ (?). *V.* In der Rinde von Fraxinus excelsior (SALM-HORSTMAR, *J.* 1857, 525). In der Rinde der Rosskastanie (STOKES,

J. 1859, 578; ROCHLEDER, *J.* 1850, 556; 1863, 589). — *D.* Das wässrige Dekokt der Eschenrinde wird erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der zweite Niederschlag liefert, beim Behandeln mit H_2S, Fraxin (SALM). Nach ROCHLEDER wird Fraxin aber auch schon durch Bleizucker gefällt. — Nadeln. Verliert — aus H_2O umkrystallisirt — erst oberhalb 200° rasch alles Krystallwasser; das aus heifsem Alkohol krystallisirte Fraxin wird schon bei 110—113° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; unlöslich in Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem. Die stark verdünnte wässrige Lösung zeigt, auf Zusatz von Spuren von Alkalien, eine blaue Fluorescenz, die auf Zusatz von Säuren verschwindet. Eisenchlorid bewirkt erst eine grüne Färbung und dann einen citronengelben Niederschlag. Mit NH_3 und Bleiacetat entsteht ein gelber Niederschlag. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in Fraxetin und Glykose. $C_{16}H_{18}O_{10} + H_2O = C_{10}H_8O_5 + C_6H_{12}O_6$. — Reagirt sauer und verbindet sich mit Basen.

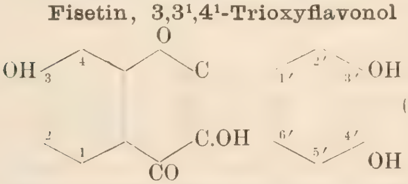
Fraxetin $C_{10}H_8O_5 = (OH)_2.C_6H(OCH_3)\langle{}^{CH:CH}_{O.CO}$. *B.* Siehe Fraxin (SALM, *J.* 1859, 576). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 227° (KÖRNER, BIGINELLI, *G.* 21 [2] 452). Löslich in 1000 Thln. kaltem und in 300 Thln. siedendem Wasser, etwas leichter in Weingeist; löslich in Aether und in Salzsäure. Giebt mit Eisenchlorid eine grünlichblaue Färbung. Bildet mit den Erden grüne, in Wasser unlösliche Verbindungen.

Dimethyläther $C_{12}H_{12}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H.C_3H_2O_2$. Glänzende, trimetrische (BOERIS, *G.* 21 [2] 453) Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 103—104° (KÖRNER, BIGINELLI, *G.* 21 [2] 453).

Verbindung $C_{22}H_{28}O_{15}$. *V.* In der Rinde der Rosskastanie (ROCHLEDER, *J.* 1863, 591). — Citronengelbe, mikroskopische Krystalle. Spaltet sich, beim Kochen mit HCl, unter Bildung von Fraxetin.

43. Fustin $C_{58}H_{46}O_{23}$. *V.* An eine Gerbsäure gebunden im Fisetholz (Perückenbaum, Rhus cotinus *L.*) (SCHMID, *B.* 19, 1735). — *D.* Man kocht Fisetholz mit Wasser aus, fällt die Lösung mit Bleizucker und etwas Essigsäure, koncentrirt das Filtrat und sättigt es dann mit NaCl. Man filtrirt, schüttelt das Filtrat mit Essigäther aus, verdunstet die Lösung in Essigäther, löst den Rückstand in heifsem Eisessig, fügt zur Lösung Wasser und lässt an der Luft verdunsten. — Feine, silberglänzende Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 218—219°. Reichlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und in verdünnten Alkalien, wenig in Aether. Wird durch Bleizucker gefällt. Wird, durch Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4, in Fisetin und eine Zuckerart zerlegt. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Fisetin, 3,3¹,4¹-Trioxyflavonol $C_{15}H_{10}O_6 + 4H_2O =$



(?). *V.* Im Holz evon Quebracho colorado (Argentinien) (PERKIN, GUNNELL, *Soc.* 69, 1304). — *B.* Beim Erhitzen von Fustin mit verdünnten Säuren (J. SCHMID, *B.* 19, 1739; vgl. KOCH, *B.* 5, 285). — *D.* Man kocht Fisetholz mit sodahaltigem Wasser aus, verdunstet die Lösung bis zum spec. Gew. = 1,0411, filtrirt, nach dem Erkalten, und kocht das abgeschiedene, braungrüne Pulver 6 Stunden lang mit starkem Alkohol und etwas Eisessig. Man koncentrirt die alkoholische Lösung und fällt sie mit alkoholischer Bleizuckerlösung, bis der Niederschlag anfängt, hochorangeroth zu werden. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S, dampft ein und versetzt mit dem doppelten Volumen heifsen Wassers. Das ausgeschiedene Fisetin wird, durch wiederholtes Lösen in siedendem Alkohol und Fällen mit dem gleichen Volum heifsen Wassers, gereinigt. — Feine, citronengelbe Nädelchen (aus verdünntem Alkohol); krystallisirt aus Essigsäure mit $4H_2O$ in gelben Prismen. Wird bei 110° wasserfrei, bräunt sich bei 270° und schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 360°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther, schwer in Aether, Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung und Silberlösung unter Spiegelbildung. Bei der Oxydation durch HNO_3 entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Eisenchlorid bewirkt eine schwarzgrüne Färbung und, auf Zusatz von wenig NH_3, einen schwarzen Niederschlag. In der alkoholischen Lösung erzeugt Bleizucker einen orangegelben Niederschlag, der sich leicht in Essigsäure löst. Die Lösung des Fisetins in verdünnten (alkoholischen) Alkalilösungen fluorescirt dunkelgrün. Beim Einleiten von Luft in die alkoholische Lösung entstehen

Protokatechusäure und Resorcin (HERZIG, *M.* 12, 182). Beim Kochen der Alkyläther des Fisetins mit alkoholischem Kali entstehen Aethersäuren der Protokatechusäure und Aether des Fisetols. Liefert, beim Schmelzen mit Kali oder beim Behandeln mit Natriumamalgam, Phloroglucin, Resorcin und Protokatechusäure. — $Na.C_{15}H_9O_6$. Helle, glänzende Nadeln, erhalten beim Auflösen von frisch gefälltem Fisetin in koncentrirter Sodalösung. Wenig beständig; zersetzt sich an der Luft. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{10}O_6.H_2SO_4$ (bei 110°). Scharlachrothe Nadeln, erhalten durch Eintragen von H_2SO_4 in einen kochenden Brei von Fisetin und Eisessig (PERKIN, PATE, *Soc.* 67, 648). Wird durch Wasser zerlegt.

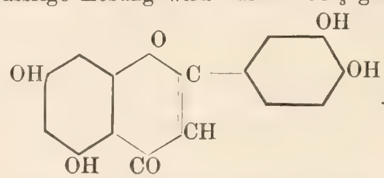
Tetramethyläther $C_{19}H_{18}O_6 = C_{15}H_6O_2(OCH_3)_4$. *B.* Aus Fisetin, KOH, Holzgeist und überschüssigem CH_3J (SCHMID, *B.* 19, 1746). Man löst das Produkt in Ligroïn. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°.

Tetraäthyläther $C_{23}H_{26}O_6 = C_{15}H_6O_2(OC_2H_5)_4$. *D.* Man kocht Fisetin mit KOH, absolutem Aethylalkohol und überschüssigem C_2H_5J 4 Stunden lang (SCH., *B.* 19, 1745). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 106—107°. Destillirt nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (+ Eisessig) entstehen Diäthylätherprotokatechusäure und Aethylätherresorcylglyoxylsäure (HERZIG, *M.* 15, 694). Mit Vitriolöl entsteht Fisetinsulfonsäure.

Tetraacetat $C_{23}H_{18}O_{10} = C_{15}H_6O_2(C_2H_3O_2)_4$. *B.* Aus Fisetin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHMID, *B.* 19, 1742). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200—201°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, etwas leichter in Benzol und Essigäther, leicht in $CHCl_3$.

Tetrabenzoat $C_{43}H_{26}O_{10} = C_{15}H_6O_2(C_7H_5O_2)_4$. *B.* Aus 1 Thl. Fisetin und 7 Thln. Benzoësäureanhydrid bei 170° (SCHMID, *B.* 19, 1745). — Feine Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 184—185°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, leichter in Essigäther, sehr leicht in $CHCl_3$.

Fisetinsulfonsäure $C_{15}H_{10}SO_9 = C_{15}H_9O_6.SO_3H$ (bei 100°). *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von (1 Thl.) Fisetintetraäthyläther mit (10 Thln.) Vitriolöl (HERZIG, *M.* 17, 426). Man fällt durch Eisessig. Aus Fisetin und H_2SO_4 (H.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). Schmilzt nicht bei 300°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt.

Luteolin $C_{15}H_{10}O_6 + 2H_2O$ =  $+ 2H_2O$(?). *V.*

Im Wau, der aus Reseda luteola bereitet wird (MOLDENHAUER, *A.* 100, 180; SCHÜTZENBERGER, PARAF, *J.* 1861, 707). — *D.* Die Pflanze wird mit Wasser, dem der achte Theil Alkohol (von 50 %) zugesetzt ist, ausgekocht, der Auszug heifs filtrirt und eingekocht. Das ausgeschiedene Luteolin löst man in der kleinsten Menge siedenden Alkohols, giefst die Lösung in Wasser und kocht (ROCHLEDER, *Z.* 1886, 602). Man reinigt das Luteolin durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol (MOLDENHAUER). Wässriges Glycerin eignet sich gut zum Krystallisiren des Luteolins (R.). Darstellung aus Wauextrakt: PERKIN, *Soc.* 69, 207. — Kleine, gelbe Nadeln. Verliert, über Schwefelsäure, $1H_2O$ und den Rest des Krystallwassers bei 150°. Schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, oberhalb 320°. Sublimirbar. Löslich in 14 000 Thln. kaltem und in 5000 Thln. kochendem Wasser; in 37 Thln. Alkohol und in 625 Thln. Aether. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit tiefgelber Farbe; beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung bleibt freies Luteolin zurück. Wird von HNO_3 leicht zu Oxalsäure oxydirt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Phloroglucin und Protokatechusäure (HERZIG, *M.* 17, 422). Giebt mit wenig Eisenchlorid eine grüne und mit mehr Eisenchlorid eine braunrothe Färbung.

Salze: PERKIN, *Soc.* 69, 207. — $C_{15}H_{10}O_6.HCl + H_2O$. Ocherfarbene, feine Nadeln, erhalten durch Eintragen von viel Salzsäure in einen heifsen Brei aus Luteolin und Eisessig. Wird durch Wasser zerlegt. — $C_{15}H_{10}O_6.HBr + H_2O$. Gleicht dem Hydrochlorid. — $C_{15}H_{10}O_6.HJ$ (P., *Soc.* 69, 1442). — $C_{15}H_{10}O_6.H_2SO_4$. Orangerothe Nadeln. Wird durch Wasser völlig in seine Komponenten zerlegt. — $PbO.C_{15}H_{10}O_6$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Luteolinlösung mit alkoholischem Bleiacetat erhalten (SCHÜTZENBERGER, PARAF).

Tetramethyläther $C_{19}H_{18}O_6 = C_{12}H_6O_2(OCH_3)_4$. *B.* Aus Luteolin mit KOH, CH_3J und Holzgeist (PERKIN, *Soc.* 69, 211). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191—192°.

Triäthyläther $C_{21}H_{22}O_6 = C_{15}H_7O_3(OC_2H_5)_3$. Zur Reinigung wird das Acetylderivat (s. u.) dargestellt. — Nadeln (aus Alkohol) (PERKIN, *Soc.* 69, 800). Schmelzp.: 140—143° (HERZIG, *M.* 17, 425). Unlöslich in Alkalien und in kaltem Alkohol. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130° entsteht Diäthylätherprotokatechusäure.

Triäthylätheracetat $C_{23}H_{24}O_7 = C_2H_3O_2.C_{15}H_6O_2(OC_2H_5)_3$. *B.* Aus dem Triäthyläther mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (P.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 185—186°. Schwer löslich in Alkohol. Die Lösungen fluoresciren stark blau (HERZIG).

Tetraacetat $C_{23}H_{18}O_{10} = C_{15}H_6O_2(C_2H_3O_2)_4$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol) (PERKIN). Schmelzp.: 223—226° (HERZIG, *B.* 29, 1013; *M.* 17, 422). Schwer löslich in Alkohol.

Tetrabenzoat $C_{43}H_{26}O_{10} = C_{15}H_6O_2(C_7H_5O_2)_4$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 200—201° (P.). Schwer löslich in Benzol.

Dibromluteolin $C_{15}H_8Br_2O_6$. *B.* Bei zweitägigem Stehen von Luteolin mit Eisessig und (2 Mol.) Brom (P., *Soc.* 69, 209). — Citronengelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp : 303°. Schwer löslich in Alkohol.

Tetraacetat $C_{23}H_{16}Br_2O_{10} = C_{15}H_4Br_2O_2(C_2H_3O_2)_4$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 218 bis 220° (P.). Sehr schwer löslich in Alkohol.

44. Galaktit $C_9H_{18}O_7$. *V.* In den gelben Lupinen (RITTHAUSEN, *B.* 29, 896). — *D.* Man kocht Lupinen mit Alkohol (von 80 %) aus, verdunstet die alkoholischen Auszüge, wäscht den zurückbleibenden Syrup mit Aether, giebt dann Aetzkalilösung (1 Thl. KOH auf 10 Thle. Extrakt) hinzu, und schüttelt mit Ligroïn aus. Die alkoholische Lösung säuert man dann mit H_2SO_4 an, und fällt K_2SO_4 durch Alkohol aus. Man verdunstet die filtrirte Lösung, löst den Rückstand in Alkohol (von 96 %), und fällt mit dem ½ Vol. Aether. — Trimetrische (HECHT, *B.* 29, 897) Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 140—142°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Inaktiv. Liefert, beim Kochen mit H_2SO_4, Galaktose.

45. Gastrolobin. *V.* In den Blättern und jungen Zweigen von Gastrolobium bilobum (MÜLLER, RUMMEL, *J.* 1880, 1032). — Schwärzlich. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol und NH_3. Wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren leicht zersetzt.

46. Gaultherin $C_{14}H_{18}O_8 + H_2O$. *V.* In der Rinde von Betula lenta *L.* (SCHNEEGANS, GEROCK, *B.* 27 [2] 883). — Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 120°. Linksdrehend. Fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Wird von verd. Mineralsäuren rasch zerlegt unter Abspaltung von Gaultheriaöl.

47. Gentiopikrin $C_{20}H_{30}O_{12}$. *V.* In der Enzianwurzel (Gentiana lutea) (KROMAYER, *J.* 1862, 483). — *D.* Das alkoholische Extrakt der frischen Wurzel wird in 3 Thln. Wasser gelöst, die Lösung zweimal mit Thierkohle behandelt und die mit kaltem Wasser gewaschene und getrocknete Kohle mit starkem Alkohol ausgekocht. (Die Kohle entzieht der Lösung nicht alles Gentiopikrin.) Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand mit ½ Vol. Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit PbO erwärmt. Man filtrirt abermals und entbleit das Filtrat durch H_2S. — Bitter schmeckende Nadeln. Schmelzp.: 120 bis 125°. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Hitze, nicht aber FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Gentiogenin und gährungsfähigen Zucker. $C_{20}H_{30}O_{12} = C_{14}H_{16}O_5 + C_6H_{12}O_6 + H_2O$.

Gentiogenin $C_{14}H_{16}O_5$. *B.* Siehe oben. — Gelbbraunes, amorphes Pulver (KROMAYER). Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird durch Bleisalze nicht gefällt.

48. Gerbsäuren (vgl. Gerbstoffe).

1. **Chinagerbsäure.** *V.* In sehr kleiner Menge in der Königs-Chinarinde (SCHWARZ, *J.* 1851, 411). — *D.* Die Rinde wird mit Wasser ausgekocht, aus dem Dekokte, durch Magnesia, etwas Chinaroth entfernt und dann mit Bleizucker gefällt. Der Niederschlag wird mit H_2S zerlegt (Chinovasäure und etwas Chinaroth bleiben beim Schwefelblei), das Filtrat von Schwefelblei durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit Essigsäure behandelt, wobei Chinaroth zurückbleibt. Das essigsaure Filtrat fällt man mit NH_3 und Bleiacetat und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Sehr hygroskopische,

gelbe Masse. Absorbirt lebhaft Sauerstoff, namentlich bei Gegenwart von Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Zucker und Chinaroth (REMBOLD, *A.* 143, 270).

Chinaroth $C_{28}H_{22}O_{14}$. *B.* Beim Kochen von Chinagerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure (REMBOLD). — Braunrothes Pulver. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Essigsäure und Protokatechusäure. In der ammoniakalischen Lösung erzeugen $CaCl_2$ und $BaCl_2$ sehr feinflockige, dunkelrothbraune Niederschläge: $Ca.C_{28}H_{20}O_{14}$ (bei 135°) und $Ba.C_{28}H_{20}O_{14}$ (bei 135°).

Nach SCHWARZ ist in der Chinarinde ein Chinaroth $C_{12}H_{14}O_7$ enthalten, das auch entsteht, wenn eine ammoniakalische Lösung von Chinagerbsäure an der Luft stehen bleibt. Es kann der Rinde durch NH_3 entzogen werden. Man fällt es aus dieser Lösung mit HCl, digerirt den Niederschlag mit Kalkmilch und zerlegt das ungelöste Chinarothsalz mit HCl. Es ist chokoladenbraun; in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien mit dunkelrother Farbe. (Das Chinaroth, welches sich beim Zerlegen der Chinagerbsäure mit H_2SO_4 bildet, löst sich, nach SCHWARZ, in Alkalien mit lauchgrüner Farbe.)

Nach STAEHELIN und HOFSTETTER hat das Chinaroth (Chinaphlobaphen) aus Chinarinde dieselbe Zusammensetzung $C_{28}H_{24}O_{13}$, wie das Phlobaphen aus Kiefernrinde. Es liefert, beim Schmelzen mit Kali, viel Protokatechusäure (HLASIWETZ, *A.* 143, 307).

2. **Chinovagerbsäure** $C_{14}H_{18}O_8$ (?). *V.* In der Rinde von China nova (HLASIWETZ, *A.* 79, 129). — *D.* Das wässrige Dekokt der Rinde wird durch Bleizucker gefällt, das Filtrat vom Niederschlage in drei gleiche Theile getheilt, der eine Theil mit Bleiessig ausgefällt und die zwei anderen Drittel hinzugegeben. Man filtrirt und fällt nun durch Bleiessig alle Chinovagerbsäure. — Durchsichtige, bernsteingelbe Masse. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne und mit NH_3 eine braune Färbung. Absorbirt, bei Gegenwart von Alkalien oder Erden, Sauerstoff. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker und Chinovaroth $C_{28}H_{26}O_{12}$ (REMBOLD, *A.* 143, 273).

Salze: HLASIWETZ.

Chinovaroth $C_{28}H_{26}O_{12}$. *V.* In der Rinde von China nova (HLASIWETZ). — *D.* Durch Ausziehen der Rinde mit NH_3 und Fällen der Lösung mit HCl. — Fast schwarzes, glänzendes Harz. Beinahe unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von alkoholischem Bleiacetat völlig gefällt. Verbindet sich mit CaO und BaO zu unlöslichen Salzen. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure (REMBOLD).

3. **Eichengerbsäure** $C_{17}H_{16}O_9$ (ETTI), $C_{14}H_{14}O_7$ (LÖWE), $C_{19}H_{16}O_{10}$ (BÖTTINGER). *V.* In der Eichenrinde. Im Thee (ROCHLEDER, *A.* 63, 205). — *D.* Gröblich zerkleinerte Eichenrinde wird bei 40—50° getrocknet, dann gepulvert und durch ein nicht zu feines Sieb geschlagen, wobei die Bastfasern zurückbleiben. Das durchgesiebte Pulver wird in gelinder Wärme mit sehr verdünntem Weingeist ausgezogen, die Lösung mit so viel Aether versetzt, dass ein kleiner Theil desselben ungelöst bleibt, und dann mit Essigäther wiederholt geschüttelt. Der Essigäther wird abdestillirt, der Rückstand von der ausgeschiedenen Ellagsäure abfiltrirt und im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Das zurückbleibende Pulver befreit man, durch absoluten Aether, von Gallussäure und Harz, zieht dann durch ein alkoholfreies Gemisch von 3 Thln. Essigäther und 1 Thl. Aether die Gerbsäure aus; ungelöst bleibt Phlobaphen (ETTI, *M.* 1, 264). — Eichenlohe wird durch Aether von Gallussäure befreit und dann mit Alkohol erschöpft. Man verdunstet den Alkohol, behandelt den Rückstand mit Aether und dann mit Wasser. In Lösung geht die Gerbsäure, ungelöst bleibt Phlobaphen. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich, nach dem Verdünnen und Stehenlassen, Phlobaphen ab. Man filtrirt und dampft ein, wobei wieder Phlobaphen ausfällt. Die stark koncentrirte Lösung wird mit viel kaltem Wasser verdünnt, filtrirt, wieder eingedampft und durch erneutes Verdünnen mit Wasser von Phlobaphen befreit (BOETTINGER, *A.* 202, 270). — Man erschöpft Eichenrinde mit Weingeist (von 90%), verdunstet den alkoholischen Auszug zum Syrup und vermischt diesen mit dem 8—10fachen Volumen Wasser. Hierdurch wird Eichenroth gefällt, von dem weitere Mengen durch Eintragen von NaCl niedergeschlagen werden. Man filtrirt und entfernt aus dem Filtrat, zunächst durch Aether, Gallussäure und zieht dann durch Essigäther die Eichengerbsäure aus (LÖWE, *Fr.* 20, 210). — Röthlichweifses Pulver. Geht bei 130—140° in das Anhydrid über. 100 Thle. Wasser lösen 0,6 Thle. Säure. Leicht löslich in verdünntem Weingeist, schwerer in Essigäther, unlöslich in Benzol. 100 Thle. alkoholfreier Aether lösen 0,035 The. Säure (ETTI, *M.* 4, 514). Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen weifslichgelben Niederschlag (bei Gegen-

wart von Anhydrid ist derselbe schmutzig röthlichgelb); sie wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt (nach einiger Zeit entsteht ein dunkelblauer Niederschlag). Die Lösung in sehr verdünntem Alkohol wird durch Leim gefällt. — Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder auch bei längerem Kochen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien — aber nicht durch Emulsin — in Zucker und Eichenroth (Böttinger). Der Zucker ist ein süfser und zugleich widerlich bitter schmeckender Syrup, der Fehling'sche Lösung leicht reducirt. Formel: $C_{12}H_{18}O_9$ (Grabowski, *A.* 145, 2). Der Zucker ist Glykose (Böttinger, *B.* 14, 1598); daneben scheiden sich, durch mehrmonatliches Stehen, noch Krystalle von Quercit ab (Böttinger). Beim Kochen von Eichengerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) entsteht ein rothes Anhydrid $C_{34}H_{26}O_{15}$ (s. S. 588); beim Erhitzen von Eichengerbsäure mit verdünnter H_2SO_4 (1 : 6) auf 130—140° wird etwas Gallussäure gebildet; beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 150—180° scheint Methylchlorid zu entstehen. Beim Schmelzen mit Kali erhält man Protokatechusäure, etwas Brenzkatechin und eine Spur Phloroglucin. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Eisengerbsäure entstehen Hydroquercinsäure (s. S. 589), Hydroquergalsäure $C_{14}H_{14}O_6$ und Lagsäure $C_4H_4O_3$ (Böttinger, *A.* 263, 121).

Nach Etti ist die Eichengerbsäure kein Glykosid; bei 100° getrocknet, entspricht sie der Formel $C_{34}H_{30}O_{47}$ und geht bei 130—140° in das Anhydrid $C_{34}H_{28}O_{16}$ über. Der von Böttinger beobachtete Zucker findet sich in der Rinde im freien Zustande vor, ebenso der Quercit (Etti, *B.* 14, 1826; *M.* 4, 517). Auch Löwe fand, dass die Eichengerbsäure kein Glykosid ist. Bei 100° getrocknet, entspricht sie der Formel $C_{28}H_{30}O_{15}$, bei 120°: $C_{28}H_{28}O_{14}$. Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Bleizucker wird ein Salz $C_{28}H_{28}O_{14}.3PbO$ erhalten. Beim Erhitzen mit zweiprocentiger Schwefelsäure auf 110° wandelt sich die Eichengerbsäure in ein Anhydrid $C_{28}H_{22}O_{11}$ (bei 120°) um, das ein rothbraunes, in Alkohol unlösliches Pulver bildet. Das in der Eichenrinde erhaltene Eichenroth fand Löwe nach der Formel $C_{28}H_{24}O_{12}$ (bei 120°) zusammengesetzt. Es löste sich sehr wenig in kaltem Wasser, aber erheblich in einer wässrigen Eichengerbsäurelösung, leicht in Alkohol (von 90 %). Die Lösung in wässrigem Alkohol verhielt sich gegen Leim und Eisenoxydlösung ganz wie Eichengerbsäure. Bleisalz des Eichenrothes: $C_{28}H_{28}O_{14}.PbO$ (bei 100°). Beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 110° geht das Eichenroth in das Anhydrid $C_{28}H_{22}O_{11}$ der Eichengerbsäure über. Auch beim Erhitzen von Eichengerbsäure mit Wasser auf 110° entstehen Eichenroth und das Anhydrid $C_{28}H_{24}O_{12}$ (Löwe). Verhalten der Eichengerbsäure: Etti, *B.* 17, 1820.

Gerbstoffe der Eichenrinde: Trimble, The tannins II, S. 77.

Anhydrid $C_{34}H_{30}O_{17}$. *V.* In der Eichenrinde (Etti, *M.* 1, 268). — *B.* Beim Erhitzen von Eichengerbsäure auf 130—140° (Etti). — Braunrothes Pulver. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien, unlöslich in alkoholfreiem Essigäther. Wird aus der Lösung in verdünntem Alkohol durch Leim gefällt. Liefert bei der trocknen Destillation Brenzkatechin und Brenzkatechindimethyläther. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren, in ein braunrothes Pulver $C_{34}H_{28}O_{16}$ (bei 130° getrocknet) um, das sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Alkalien löst. Die alkoholische Lösung des Anhydrids giebt mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag. — $Ba.C_{34}H_{28}O_{17}$ (bei 130°). *D.* Durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung des Anhydrids mit $BaCl_2$.

Eichenphlobaphen, Eichenroth $C_{14}H_{10}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 180°) oder $C_{34}H_{26}O_{15}$ (?). *V.* In der Eichenrinde (Grabowski, *A.* 145, 3; Oser, *J.* 1876, 903; Boettinger, *A.* 202, 270). — *B.* Beim Kochen der Eichengerbsäure mit verdünnten Säuren (Grabowski; Böttinger). — *D.* Aus Eichenlohe (s. Eichengerbsäure). Das Phlobaphen wird mit heifsem Alkohol ausgezogen, wobei mit der Gerbsäure viel Phlobaphen in Lösung geht. Man verdampft die alkoholischen Auszüge und entzieht dem Rückstande, durch heifses Wasser, die beigemengte Gerbsäure (Böttinger). — Zu Klumpen zusammengeballtes, röthlichbraunes Pulver. Unlöslich in siedendem Wasser, kaltem Alkohol, Aether und siedendem Benzol; unlöslich in Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und Soda. Löslich in Eichengerbsäurelösung und mit rothbrauner Farbe in Alkalien; die alkalische Lösung absorbirt Sauerstoff. Wird von Eisenchlorid geschwärzt. Wird von Oxydationsmitteln (NHO_3, CrO_3, $KMnO_4$) total verbrannt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure, Essigsäure und Phloroglucin (?). Zersetzt sich, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150—230°, in CO_2 und ein schwarzes Pulver $C_{12}H_6O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (Pyrogallolanhydrid?, s. Pyrogallol).

$C_{38}H_{20}O_{17}.K_6$. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser (Böttinger, *A.* 240, 340).

Hexabromeichenrindenroth $C_{38}H_{20}Br_6O_{17}$. *B.* Beim Versetzen von Phlobaphen mit einer Lösung von überschüssigem Brom in $CHCl_3$ (Böttinger, *A.* 240, 341). —

Rothbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, wenig löslich in kochendem Alkohol und Essigäther, leicht in verdünnten Alkalien. Giebt mit Essigsäureanhydrid ein **Heptacetylderivat** $C_{38}H_{13}Br_6O_{17}(C_2H_3O)_7$, das sich nicht in kalter verdünnter Sodalösung löst.

Dekabromeichenrindenroth $C_{38}H_{16}Br_{10}O_{17}$. *B.* Aus dem Hexabromderivat und Brom bei 50°, im Rohr (BÖTTINGER). — Verliert bei 60° HBr. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Alkalien und Soda, ungemein leicht in Alkohol. Zersetzt sich, beim Kochen mit Barytwasser, unter Verlust von CO_2 und HBr.

Triacetylphlobaphen $C_{20}H_{16}O_9 = C_{14}H_7(C_2H_3O)_3O_6$. *D.* Durch Erhitzen von Phlobaphen mit Essigsäureanhydrid auf 140° (BÖTTINGER). — Aehnelt dem Phlobaphen. Unlöslich in Wasser, Aether, Alkohol. Wird durch Alkalien und MgO leicht verseift.

Tribenzoylphlobaphen $C_{35}H_{22}O_9 = C_{14}H_7(C_7H_5O)_3O_6$. Grauschwarz. Wird, schon bei längerem Kochen mit Alkohol, völlig zersetzt.

BÖTTINGER (*A.* 240, 339) ertheilt dem Phlobaphen die Formel $C_{38}H_{26}O_{17}$, dem Acetylderivat die Formel $C_{38}H_{19}(C_2H_3O)_7O_{17}$ und dem Zersetzungsprodukt durch HCl die Formel $C_{36}H_{22}O_{11}$. Aus Phlobaphen, alkoholischem Kali und Alkyljodiden entstehen bei 130° Alkylderivate.

Nach ETTI (*M.* 1, 270) kommt dem Eichenroth in der Eichenrinde die Formel $C_{34}H_{80}O_{17}$ zu; es ist identisch mit dem Produkte, das beim Erhitzen der Eichengerbsäure auf 140° entsteht. Diese Säure geht, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in ein Eichenroth $C_{34}H_{26}O_{15}$ über, das aber in Alkohol leicht löslich ist und FEHLING'sche Lösung reducirt. Das Phlobaphen ist so gut wie unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Weingeist von jeder Stärke. Unlöslich in Benzol (ETTI, *M.* 4, 515).

HOPPE (*H.* 13, 89) ertheilt dem Eichenroth die Formel $C_{26}H_{24}O_{12}$. Beim Erhitzen mit Kali auf 240° liefert es Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Protokatechusäure, Brenzkatechin und eine braune, amorphe Hymatomelansäure $C_{26}H_{20}O_9$ (s. Bd. I, S. 1109), die sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol löst.

Eichenroth von LÖWE s. S. 587).

Dibromeichenrindengerbsäure $C_{19}H_{14}Br_2O_{10}$. *B.* Beim allmählichen Versetzen eines kalt bereiteten wässrigen Auszuges der Eichenrinde mit Brom (BÖTTINGER, *A.* 240, 331). — Gelb, amorph. Verkohlt beim Erhitzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, nicht sehr leicht in Alkohol oder Essigäther, aber sehr leicht in einem Gemisch von Alkohol und Essigäther. Leicht löslich in Alkalien und Soda, wenig in CS_2, besser in heißem Anilin. Verliert, beim Kochen mit verdünnten Alkalien, kein Brom. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel blauschwarz gefärbt und daneben gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit 4 Thln. konc. HCl auf 180°, in CO_2, CH_3Cl und einen schwarzen Körper $(C_{17}H_5O_6)x$, der sich nicht in Wasser, Alkohol oder verdünnten Alkalien löst. Beim Stehen der alkoholisch-ätherischen Lösung von $C_{19}H_{14}Br_2O_{10}$ mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht ein Körper $C_{19}H_{15}Br_2NO_{10}$. Brom erzeugt den Körper $C_{19}H_{10}Br_4O_{10}$ (s. u.).

Pentacetylderivat $C_{29}H_{24}Br_2O_{15} = C_{19}H_9Br_2O_{10}(C_2H_3O)_5$. *B.* Aus Dibromeichenrindengerbsäure und Essigsäureanhydrid bei höchstens 80° (BÖTTINGER, *A.* 240, 333). — Hellgraubraunes Pulver. Unlöslich in kaltem Alkohol und in kalter verdünnter Sodalösung.

Tetrabromdehydroeichenrindengerbsäure $C_{19}H_{10}Br_4O_{10}$. *B.* In $CHCl_3$ vertheilte Dibromeichenrindengerbsäure wird mit Brom übergossen und 1 Tag stehen gelassen (BÖTTINGER, *A.* 240, 336). — Ziegelroth. Sehr leicht löslich in Alkohol, CS_2, Alkalien und Soda. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 200° entstehen CO_2, CH_3Cl und ein bromfreier Körper. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein pulverförmiges **Pentacetylderivat** $C_{19}H_5Br_4O_{10}(C_2H_3O)_5$.

Eichengerbsäure $C_{20}H_{20}O_9$. *V.* Wurde von ETTI (*M.* 4, 523) in einer Eichenrinde aufgefunden. — *D.* Man erschöpft die Rinde durch Ausziehen mit Alkohol von 20 %, und schüttelt dann den alkoholischen Auszug mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in wässrigem Weingeist gelöst und die Lösung so lange mit Bleiessig gefällt, bis der Niederschlag rein gelb zu werden anfängt. Dann wird filtrirt und aus dem Filtrate, durch Aether, die Gerbsäure ausgezogen. — Amorph; röthlichweiß. Fängt bei 124° an, Wasser zu verlieren, schmilzt bei 140°, wird dann unter Wasserverlust wieder fest und braunroth. Zeigt die gleiche Löslichkeit und im Allgemeinen dasselbe Verhalten wie die Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$, nur wird ihre Lösung in wässrigem Weingeist durch wenig Eisenchlorid bläulich grün und dann intensiv grün gefärbt. Auf Zusatz von Soda geht die grüne Färbung in blau und dann in roth über. Aus der grünen Lösung scheidet sich bald ein grüner Niederschlag ab, der sich in mehr

Eisenchlorid löst. Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) auf 130°, etwas Methylchlorid. Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 (1 : 12) auf 130° entsteht etwas Gallussäure (?).

Anhydride (Etti). I. **Phlobaphen** $C_{40}H_{38}O_{17}$. Findet sich in der Rinde und wird auch durch Erhitzen der Gerbsäure auf 140° gebildet.

II. $C_{40}H_{36}O_{16}$. *D.* Man erwärmt die Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade und behandelt den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol von 90 %, wobei das IV. Anhydrid ungelöst bleibt.

III. $C_{40}H_{34}O_{15}$. *B.* Beim Kochen der Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure.

IV. $C_{40}H_{32}O_{14}$. *D.* Die Lösung der Gerbsäure in Alkohol (von 20 %) wird mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dafs die Lösung 25 % H_2SO_4 enthält, und dann 4 Stunden lang, im Rohr, auf 130—140° erhitzt.

Quercin, Quercinsäure, Eichenholzgerbsäure $C_{15}H_{12}O_9 + 2H_2O$. *D.* Man löst 1 Thl. käufliches Eichenholzextrakt in 20 Thln. Wasser und verdunstet die filtrirte Lösung im Wasserbade. Der Rückstand wird 3—4 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt und dann die filtrirte Lösung in Wasser gegossen. Den gewaschenen Niederschlag des Pentacetylderivates erhitzt man zwei Stunden lang mit Wasser, im Rohr, auf 135°, verdunstet die Lösung wiederholt mit Wasser bei höchstens 25° und löst den Rückstand in absolutem Alkohol. Die Lösung wird bei niederer Temperatur verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und im Exsiccator verdunstet (Böttinger, *A.* 238, 366). — Hellgelbbraunes, hygroskopisches Pulver. Leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Bleizucker und Leim gefällt, aber nicht durch Bromwasser. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O, den Rest bei 135°. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen Hydroquercinsäure $C_{15}H_{16}O_6$ und Querlakton $C_5H_6O_2$.

Pentacetylderivat $C_{25}H_{22}O_{14} = C_{15}H_7(C_2H_3O)_5O_9$. *B.* Siehe Eichenholzgerbsäure (Böttinger, *A.* 238, 369). — Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und Alkohol, leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton, Eisessig und Essigäther. Unlöslich in kalter, verdünnter Sodalösung, löst sich allmählich in heifser Sodalösung, unter Abspaltung von Acetyl. Wird durch Vitriolöl verseift, dabei ein Anhydrid der Gerbsäure liefernd Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 140° werden CO_2 und CH_3Cl gebildet. Beim Schmelzen mit KOH entsteht eine sehr kleine Menge Protokatechusäure. Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Pentacetyleichenholzgerbsäure in $CHCl_3$ entsteht ein dickflüssiger Körper, der, nach dem Waschen mit $CHCl_3$ und mit SO_2, in ein Pulver $C_{15}H_{10}Br(C_2H_3O)O_9$ übergeht, das sich leicht in verdünnter Sodalösung, in $CHCl_3$, absolutem Alkohol und in Essigäther löst. Durch Erwärmen mit Brom (und Eisessig) auf 40—45° geht es in den Körper $C_{15}H_7Br_4(C_2H_3O)O_9$ über.

Hydroquercinsäure $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$. *B.* Entsteht, neben Querlakton (s. u.), bei 4-stündigem, gelindem Sieden von 1 Thl. Pentacetyleichenholzgerbsäure mit Natronlauge (1½ Vol. Lauge von 1,28 spec. Gew., 3 Vol. H_2O) und 6—8 Thln. Natriumamalgam (mit 3% Na) (Böttinger, *A.* 263, 110). Man fällt, nach dem Erkalten, durch verd. H_2SO_4 und entfernt aus dem Niederschlage, durch Aether, beigemengtes Querlakton. — Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure. Beim Erhitzen mit konc. HJ entsteht CH_3J. Geht bei 170° in $C_{15}H_{14}O_5$ über. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, ein Pentacetylderivat. — $Ba(C_{15}H_{15}O_6)_2$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag. — $Ag.C_{15}H_{15}O_6 + C_{15}H_{16}O_6$.

Querlakton $C_5H_6O_2$. *B.* Siehe Hydroquercinsäure (Böttinger, *A.* 263, 117). Findet sich auch im Filtrate von der Darstellung der Hydroquercinsäure und wird daraus, durch Ausschütteln mit Aether, gewonnen. — Amorph. Wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Essigäther. Unlöslich in Benzol oder Ligroïn. Beim Kochen mit Baryt entsteht ein unlösliches Baryumsalz, aus welchen Säuren wieder Querlakton abscheiden. — $Pb(C_5H_7O_3)_2$. Amorpher Niederschlag, erhalten aus einer, mit Essigsäure neutralisirten, Lösung von Querlakton in NH_3, mit Bleizucker.

Das aus der Eichenholzgerbsäure hervorgehende **Eichenroth** giebt mit Brom (in Gegenwart von $CHCl_3$) ein braunes, in Alkohol kaum lösliches **Derivat** $C_{15}H_6Br_4O_8$ (Böttinger, *A.* 240, 345).

In der Lohgerberei bewirken Eichengerbsäure und das Phlobaphen gemeinschaftlich die Gerbung, doch hat das Phlobaphen dabei den gröfseren Antheil, es ist das eigentlich gerbende Princip. Wenn man lohgares Leder erst mit verdünnter Sodalösung erschöpft und dann mit verdünnter Natronlauge behandelt, so wird viel Phlobaphen und nur sehr wenig Gerbsäure ausgezogen (Böttinger).

Der Gerbstoffgehalt in den Eichenknospen ist viel gröfser als jener der Zweige. In den frischen Trieben steigt der Gerbstoffgehalt vom Juli an sehr bedeutend; er nimmt

im Winter ab. Die Eichenblätter enthalten viel, und zwar dieselbe Gerbsäure wie die Rinde und daneben Ellagsäure (OSER, *J.* 1876, 903).

4. Farbiger Gerbstoff $C_{27}H_{28}O_{11}$ des **Erlenholzes** (Alnus glutinosa (DREYKORN, REICHARD, *J.* 1870, 858). — *D.* Erlenholzsägemehl wird mit kochendem Wasser erschöpft, die Lösung mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag mit H_2S zerlegt und das Schwefelblei mit Alkohol ausgezogen. — Rothbraunes Pulver. Unlöslich in Aether, Benzol, CS_2; schwer löslich in absolutem Alkohol, leichter in kochendem Wasser, in jedem Verhältniss in verdünntem Weingeist. Giebt mit Eisenchlorid eine schmutziggrüne Färbung. Wird durch Leimlösung gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren und auch bei der Einwirkung von Fermenten, in Erlenroth und Zucker. $3C_{27}H_{28}O_{11} + 3H_2O = 3C_{23}H_{22}O_8 + 2C_6H_{12}O_6$. Liefert, bei der trockenen Destillation, Brenzkatechin und beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin, Protokatechusäure und Essigsäure. — $Pb.C_{27}H_{26}O_{11}$ und $2Cu(C_{27}H_{27}O_{11})_2 + Cu(HO)_2$. Niederschläge.

Erlenroth $C_{23}H_{22}O_8$ (über H_2SO_4 getrocknet). Rothbraun; unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol, löslich in Alkalien. Geht bei 130° in $C_{46}H_{38}O_{13}$ über. — $Pb_2.C_{46}H_{34}O_{13}$ (bei 130°). Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Erlenroth mit Bleiacetat erhalten.

5. **Filixgerbsäure.** *V.* In der Farnwurzel (von Aspidium Filix Mas) (MALIN, *A.* 143, 276). — *D.* Das wässrige Dekokt der Farnwurzel wird mit Aether ausgeschüttelt und dann mit Bleizucker gefällt. Man zerlegt den Niederschlag mit H_2S. — Amorph. Wenig löslich in starkem Alkohol, ziemlich leicht in gewöhnlichem. Giebt mit Eisenchlorid eine olivengrüne, auf Zusatz von Soda violettroth werdende Färbung. Reducirt alkalische Kupferlösung. Wird von Leimlösung gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in einen syrupförmigen Zucker und in Filixroth.

Filixroth $C_{26}H_{18}O_{12}$. *B.* S. oben. — Löslich in NH_3. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin und Protokatechusäure.

6. **Digallussäureglykosid.** *V.* Findet sich, neben viel Ellagengerbsäure, in der Algarobilla (Früchte von Caesalpina brevifolia *Benth*, Chili) und in den Myrobalanen (ZÖLFFEL, *Privatmitth.*). — Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, in Gallussäure und Glykose.

7. **Granatgerbsäure** $C_{20}H_{16}O_{13}$. *V.* In der Granatwurzelrinde (REMBOLD, *A.* 143, 285). — *D.* Das wässrige Dekokt der Rinde wird partiell mit Bleizucker gefällt; es schlägt sich zunächst Galläpfeltannin und dann Granatgerbsäure nieder. — Amorphes, grünlichgelbes Pulver. Unlöslich in Alkohol und Aether. Reducirt Silber- und FEHLING'sche Lösung. Wird durch Leimlösung gefällt. Färbt sich mit Eisenchlorid tintenartig, unter Bildung eines schwarzen Niederschlages. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in einen syrupförmigen Zucker und Ellagsäure. $C_{20}H_{16}O_{13} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_6O_8$.

8. **Nucitannin.** *V.* Neben Ellag- und Gallussäure in den Epispermen der Wallnüsse (PHIPSON, *Z.* 1869, 668). — Löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Bleiessig gefällt. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, in Zucker und Rothsäure $C_{14}H_{12}O_7$. Diese ist braunroth, amorph, leicht löslich in Alkohol. — $Ca.C_{28}H_{24}O_{15}$. Amorpher Niederschlag. — $Pb.C_{14}H_{12}O_8$. Olivenfarbiger Niederschlag.

9. **Quebrachogerbsäure** $C_{26}H_{24}O_{10}$ (?). In Quebracho colorado (ARATA, *J.* 1879, 906). — Liefert, bei der trockenen Destillation, Brenzkatechin. Mit HNO_3 entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Schmelzen mit Kali oder Behandeln mit H_2SO_4 werden Phloroglucin und Protokatechusäure gebildet.

10. **Ratanhiagerbsäure.** *V.* In der Wurzelrinde von Krameria triandra (WITTSTEIN, *J.* 1854, 656; GRABOWSKI, *A.* 143, 274). — *D.* Officinelles Retanhiaextrakt (durch Ausziehen der Wurzelrinde mit kaltem Wasser und Eindampfen der Lösung bereitet) wird mit Wasser verdünnt, die Lösung mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Roth; löst sich in Wasser zur trüben Lösung. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in einen syrupförmigen Zucker und in Ratanhiaroth.

Ratanhiaroth $C_{26}H_{22}O_{11}$ (GRABOWSKI). Rothbraunes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in NH_3. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin und Protokatechusäure. — Isomer mit dem Spaltungsprodukte der Kastaniengerbsäure (s. d.).

Nach RAABE (*J.* 1880, 1060) ist die Ratanhiagerbsäure $C_{20}H_{20}O_9$ ein amorphes, hellgelbes Pulver, das sich leicht in Wasser, Alkohol und Essigäther, aber nicht in reinem Aether löst. Mit Bleizucker liefert sie einen Niederschlag $Pb.C_{20}H_{18}O_9$. Beim Erhitzen

mit verd. H_2SO_4, im Rohr, auf 100° liefert sie Ratanhiaroth $C_{20}H_{18}O_8$ (verschieden von dem in der Ratanhiawurzel vorkommenden), aber keinen Zucker. Ratanhiagerbsäure und Ratanhiaroth liefern, bei der trockenen Destillation, Brenzkatechin und beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Protokatechusäure.

11. **Rheumgerbsäure** $C_{26}H_{26}O_{14}$. *V.* In der Rhabarberwurzel (Kubly, *Z.* 1868, 308). — Gelbbraunes Pulver, unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Reducirt Silberlösung. Wird durch Leimlösung gefällt. Giebt mit Eisenchlorid einen schwarzgrünen Niederschlag. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in gährungsfähigen Zucker und Rheumsäure. $C_{26}H_{26}O_{14} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{20}H_{16}O_9$. — $2PbO.C_{26}H_{26}O_{14}$. Weifsgrauer Niederschlag.

Rheumsäure $C_{20}H_{16}O_9$. Aehnelt der Rheumgerbsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem und in Alkohol, unlöslich in Aether. Fällt Leimlösung und Alkaloide.

12. **Tanacetumgerbsäure** $C_{23}H_{29}O_{31}$ (?). *V.* Im Kraut und den Blüthen von Tanacetum vulgare (Leppig, *J.* 1882, 1176). — Wird, durch Kochen mit verd. H_2SO_4, in Zucker und Katechin gespalten.

49. Globularin $C_{15}H_{20}O_8$. *V.* In den Blättern von Globularia Alypum *L.* (Walz, *J.* 1860, 560; Heckel, Schlagdenhauffen, *A. ch.* [5] 28, 72). — Amorph; schmeckt bitter. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Reagirt sauer. Wird aus der wässrigen Lösung durch Jod, Brom und Tannin gefällt, nicht aber durch Metallsalze. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Zucker und Globularetin. $C_{15}H_{20}O_8 = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O + H_2O$. Das Globularetin löst sich in Kalilauge; kocht man diese Lösung, so wandelt sich das Globularetin in Zimmtsäure um (H., Sch.). $C_9H_6O + H_2O = C_9H_8O_2$.

50. Glycyphyllin $C_{21}H_{24}O_9 + 3H_2O$ und $4^1/_2H_2O$. *V.* In den Blättern von Smilax glycyphylla (Australien) (Wright, Rennie, *Soc.* 39, 237; Rennie, *Soc.* 49, 857). — *D.* Man zieht die Blätter und Zweige mit starkem Alkohol aus, verdampft die alkoholische Lösung und zieht den Rückstand wiederholt mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird verdampft und der Rückstand aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt. — Krystallisirt (aus wasserhaltigem Aether) mit $3H_2O$ und (aus Wasser) mit $4^1/_2H_2O$ in grofsen Prismen. Fängt bei 110—115° an sich zu zersetzen und schmilzt bei 175—180°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol, etwas löslich in Aether, unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Löslich in Alkalien. Wird durch Bleiessig gefällt, aber nicht durch Bleizucker. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Phloretin $C_{15}H_{14}O_5$ und Isodulcit $C_6H_{14}O_6$.

51. Glycyrrhizinsäure $C_{44}H_{63}NO_{18}$. *V.* In der Süfsholzwurzel (von Glycyrrhiza glabra *L.* und G. glandulifera — Südsibirien, Ungarn, Griechenland) (Vogel, *A.* 48, 347; Lade, *A.* 59, 224), an Ammoniak gebunden (Habermann, *A.* 197, 105). Kommt auch in Farnen u. s. w. vor (Guignet, *J.* 1885, 1772). — Die freie Säure wird durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S erhalten. Sie scheidet sich aus der heifsen, wässrigen Lösung als Gallerte aus, die zu einer braunen, dem Albumin ähnlichen Masse eintrocknet. Quillt in kaltem Wasser gallertartig auf und löst sich in kochendem Eisessig. Kaum löslich in Aether und absolutem Alkohol. Bräunt sich bei 100°. Schmeckt rein süfs; reagirt deutlich sauer; zerlegt bei Siedehitze langsam die Carbonate der Erden. Reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Parazuckersäure $C_9H_{10}O_8$ und Glycyrrhetin. Dreibasische Säure; ihr saures Ammoniak- und Kaliumsalz krystallisiren gut und schmecken intensiv süfs.

Salze: Habermann. — $NH_4.C_{44}H_{62}NO_{18}$. *D.* Aus der Süfsholzwurzel. Man löst käufliches Glycyrrhizin ammoniacale (das eingedickte, wässrige Extrakt der Süfsholzwurzel) in kochendem Eisessig, filtrirt kochendheifs und lässt das erkaltete Filtrat einige Tage über Kalk stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen, mit etwas Eisessig und einmal mit absolutem Alkohol gewaschen und dann abgepresst. Man krystallisirt sie zweimal aus Eisessig und dann 2—3 Mal aus absolutem Alkohol um (Habermann, *A.* 197, 110). — Schwach gelbliche Blättchen. Unlöslich in Aether, wenig löslich in absolutem Alkohol und kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem Wasser. Scheidet sich, aus der Lösung in Wasser oder in schwachem Alkohol, als amorphe, gummiartige Masse ab. Sehr leicht löslich in Alkalien. Durch Verdunsten einer Lösung des sauren Salzes in überschüssigem Ammoniak, über H_2SO_4, hinterbleibt das neutrale Salz $(NH_4)_3.C_{44}H_{60}NO_{18}$ als amorphes, hellbraungelbes Gummi, das sich leicht in Wasser, aber nicht in absolutem

Alkohol löst. Schmeckt widerlich süfs. — $K.C_{44}H_{62}NO_{18}$. Feinkörnig, krystallinisch. Quillt in kaltem Wasser zur Gallerte auf; löst sich leicht in heifsem Wasser, sehr wenig in Alkohol (von mehr als 90%). Schmeckt viel süfser wie Rohrzucker und das saure glycyrrhizinsaure Ammoniak. — $K_3.C_{44}H_{60}NO_{18}$. Gelblichweifse, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol. Aus der Lösung in Eisessig krystallisirt das saure Salz. — $Ba_3(C_{44}H_{60}NO_{18})_2$. Flockiger Niederschlag (vgl. SESTINI, *J.* 1878, 930). — $Pb_3(C_{44}H_{60}NO_{18})_2$. Gelbbraunes Gummi; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist, löslich in Eisessig.

Die krystallisirte Glycyrrhizinsäure ist nach SESTINI (*J.* 1879, 921) ein Abkömmling des natürlich vorkommenden amorphen Glycyrrhizins. — Für die Kalk- und Barytverbindungen des Letzteren giebt S. die Formeln: $3CaO.5C_{24}H_{36}O_9$ und $3BaO.5C_{24}H_{36}O_9$.

Glycyrrhetin $C_{32}H_{47}NO_4$. *B.* Bei 5stündigem Kochen von 1 Thl. Glycyrrhizin mit 50 Thln. Wasser und 1—1½ Thl. H_2SO_4 (HABERMANN, *J.* 1880, 1029). $C_{44}H_{63}NO_{18} + 2H_2O = C_{32}H_{47}NO_4 + 2C_6H_{10}O_8$ (Parazuckersäure). Das ausgefällte Glycyrrhetin wird in kochendem Eisessig gelöst und mit Wasser ausgefällt. — Geschmackloses Krystallpulver. Schmelzp.: 200°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, ätzenden und kohlensauren Alkalien und Aether; löslich in Alkohol, Eisessig und Vitriolöl. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, keine p-Oxybenzoësäure (vgl. WESELSKY, *B.* 9, 1158).

Diacetat $C_{36}H_{51}NO_6 = C_{32}H_{45}(C_2H_3O)_2NO_4$. *D.* Aus Glycyrrhetin und Acetylchlorid (HABERMANN). — Undeutlich krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 oder $KMnO_4$, einen amorphen Körper $C_{32}H_{47}NO_6$.

Bromglycyrrhetin $C_{32}H_{46}BrNO_4$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Glycyrrhetinlösung (H.). — Mikrokrystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Eisessig, leicht in $CHCl_3$.

Nitroglycyrrhetin $C_{32}H_{46}(NO_2)NO_4$. *D.* Durch Behandeln von Glycyrrhetin, in wenig Eisessig gelöst, mit konc. HNO_3 (H.). — Pulver.

Glycyrrhizinbitter $C_{36}H_{57}NO_{13}$. *V.* In der Süfsholzwurzel (HABERMANN, *J.* 1880, 1031). — *D.* Die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des sauren glycyrrhizinsauren Ammoniaks wird verdunstet und der Rückstand mit Aetheralkohol ausgezogen, wodurch nur der Bitterstoff gelöst wird. — Amorph. Wenig löslich in Wasser, schwer in reinem Aether, leicht in Eisessig und Soda.

Glycyrrhizinharz. *V.* In der Süfsholzwurzel (HABERMANN). Ist in den Eisessiglaugen der ersten Reinigung des Glycyrrhizins enthalten. — Braunschwarz. Löslich in Alkohol, Kali und Soda. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, flüchtige Fettsäuren und p-Oxybenzoësäure.

52. Glykodrupose $C_{24}H_{36}O_{16}$. *V.* Hauptbestandtheil der Conkretionen in den Birnen (ERDMANN, *A.* 138, 1). — *D.* Die Birnen werden mit Wasser weich gekocht, zum Brei zerrieben und auf ein grofses Metallsieb gebracht. Aus dem zurückgebliebenen Brei scheidet man durch Schlämmen die Conkretionen ab. Sie werden längere Zeit mit sehr verdünnter Essigsäure gekocht und dann mit Wasser, Alkohol Aether gewaschen. — Schwach gelbrothe, kleine Körner. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, in Alkalien, kalten, verdünnten Säuren und Kupferoxydammoniak. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Glykose und Drupose (s. Bd. I, S. 1080).

53. Glykolignose $C_{30}H_{46}O_{21}$. *V.* Im Tannenholz (ERDMANN, *A. Spl.* 5, 223). — *D.* Geraspeltes Tannenholz wird anhaltend mit sehr verdünnter Essigsäure gekocht und dann nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen. — Gelblichweifs. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; nur spurenweise löslich in Kupferoxydammoniak. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Glykose und Lignose. $C_{30}H_{46}O_{21} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{26}O_{11}$. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Essigsäure, Bernsteinsäure und Brenzkatechin (?).

54. Gratiolin $C_{20}H_{34}O_7$. *V.* Im Kraute von Gratiola officinalis, neben Gratiosolin, Gratiolakrin u. s. w. (WALZ, *J.* 1858, 518). — Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker, **Gratioletin** $C_{17}H_{28}O_5$ (krystallisirbar, unlöslich in Wasser und Aether) und **Gratioleretin** $C_{17}H_{28}O_8$ (harzartig, unlöslich in Wasser, löslich in Aether).

Das **Gratiosolin** $C_{46}H_{84}O_{25}$ wird durch Alkalien und Säuren sehr leicht gespalten in Zucker und in Wasser lösliches **Gratiosoletin** $C_{40}H_{68}O_{17}$. Dieses spaltet sich, beim

Kochen mit verdünnten Säuren, weiter in Zucker, **Gratiosoleretin** $C_{34}H_{52}O_9$ (löslich in Aether) und **Hydrogratiosoleretin** $C_{34}H_{56}O_{11}$ (unlöslich in Aether).

55. Glykosid $C_{32}H_{54}O_{11}$. *V.* In den Blättern von **Hedera helix** (Epheu) (VINCENT, *Bl.* 35, 231; vgl. HARTSEN, *J.* 1875, 827). — *D.* Das trockene alkoholische Extrakt der Blätter wird mit kaltem Benzol gewaschen und dann in kochendem Aceton aufgenommen. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt (V.). — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt, unter schwacher Färbung, bei 233°. $[\alpha]_D = -47,5°$ (in Alkohol gelöst). Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$, Ligroïn; sehr wenig löslich in kaltem Aceton, Benzol, Aether. Reichlich löslich in kochendem Alkohol (von 90°/₀); leicht in heifsen Alkalien. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in einen krystallisirbaren, nicht gährungsfähigen Zucker, der FEHLING'sche Lösung reducirt, und ein **Spaltungsprodukt** $C_{26}H_{44}O_6$, das bei 278—280° schmilzt, mikroskopische Prismen bildet und in Alkohol weniger löslich ist, als die Stammsubstanz; $[\alpha]_D = +42,6°$.

56. Helleboreïn $C_{26}H_{44}O_{15}$. *V.* Findet sich in der schwarzen Nieswurz (Helleborus niger *L.*) viel reichlicher vor, als in der Wurzel von H. viridis *L.* (HUSEMANN, MARMÉ, *A.* 133, 55). — *D.* Die zerkleinerten Wurzeln werden mit Wasser ausgekocht, die wässrige Lösung mit Bleiessig gefällt und das Filtrat vom Niederschlag durch Na_2SO_4 oder Na_2HPO_4 vom Blei befreit. Man filtrirt, koncentrirt das Filtrat stark und fällt dann mit Gerbsäure aus. Der abgepresste Niederschlag wird mit Alkohol und Bleiglätte angerührt, zur Trockne verdunstet und dann mit Weingeist ausgekocht. Die stark koncentrirte alkoholische Lösung fällt man mit Aether. — Warzen, aus mikroskopischen Nadeln bestehend (aus Alkohol). Bräunt sich bei 220—230°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Weingeist und gar nicht in reinem Aether. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, sehr leicht in Glykose und Helleboretin. $C_{26}H_{44}O_{15} = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{20}O_3$. Starkes Gift.

Helleboretin $C_{14}H_{20}O_3$. *B.* S. oben. — Graugrünes, amorphes Pulver (H., M.). Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit violetter Farbe. Schmilzt oberhalb 200°. Nicht giftig.

57. Helleborin $C_{36}H_{42}O_6$. *V.* Findet sich nur spurenweise in der schwarzen Nieswurz, reichlicher, aber immer nur sparsam, in der grünen Nieswurz (HUSEMANN, MARMÉ). — *D.* Die Wurzel von Helleborus viridis wird mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser ausgeschüttelt. Beim Erkalten krystallisirt Helleborin, während Helleboreïn in Lösung bleibt. Ersteres wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln. Schmilzt und verkohlt oberhalb 250°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in kochendem Weingeist und $CHCl_3$. Färbt sich, beim Uebergiefsen mit Vitriolöl, hochroth und löst sich dann langsam mit gleicher Farbe (empfindliche Reaktion). Wird von wässrigen Alkalien nicht angegriffen. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder besser mit syrupförmiger Chlorzinklösung, in Glykose und Helleboresin. $C_{36}H_{42}O_6 + 4H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{30}H_{38}O_4$. Noch stärker giftig als Helleboreïn.

Helleboresin $C_{30}H_{38}O_4$. *B.* Siehe oben. — Weifsgraues Pulver (H., M.). Erweicht und bräunt sich bei 140—150°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, gut löslich in kochendem Alkohol.

58. Hesperidin $C_{22}H_{26}O_{12}$ oder $C_{50}H_{60}O_{27}$ (?). *V.* Sehr verbreitet in den Aurantiaceen. In den Apfelsinen (besonders in den unreifen) und Citronen, aber nicht in den Früchten von Citrus decumana, C. Bigaradia und C. vulgaris (PFEFFER, *B.* 9, 27); in Citrus aurantium *Risso*, C. limonum, C. medica u. a. (PATERNÒ, BRIOSI, *B.* 9, 250). — *D.* Die gröblich gepulverte, getrocknete, unreife, bittere Orangefrucht (Poma aurantii immaturi) wird so lange mit kaltem Wasser extrahirt, als diese Auszüge noch durch Bleiacetat gefällt werden, und dann mit einer Mischung aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol, der 1°/₀ NaOH zugesetzt ist. Die Lösung wird mit HCl gefällt, der Niederschlag mit Alkohol (von 90°/₀) ausgekocht, dann in stark verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösung mit Alkohol versetzt und das Filtrat mit CO_2 gefällt (HOFFMANN, *B.* 9, 28, 690; TIEMANN, WILL, *B.* 14, 948). — Feine, mikroskopische Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 251° (T., W.). Sehr hygroskopisch. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 5000 Thln. heifsem (HOFFMANN). Unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Aceton; etwas löslich in Alkohol und besonders in heifser Essigsäure und in Anilin. Löslich in 78 Thln. siedenden Wassers, 200 Thln. kalten und in 55 Thln. siedenden Alkohols; in 150 Thln. Essigäther

(TANRET, *Bl.* 46, 502). $[\alpha]_D = -89^0$. Ziemlich löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar; zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, unter Abscheidung von Hesperitinsäure. Beim Kochen mit Kali liefert es Protokatechusäure. Verdampft man Hesperidin mit wenig verdünnter Kalilauge zur Trockne, übersättigt dann mit H_2SO_4 und erwärmt vorsichtig, so treten charakteristische Färbungen von roth zu violett auf (H.). Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Glykose, Isodulcit und Hesperitin. $C_{22}H_{26}O_{12} = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{14}O_6$.

Nach TANRET (*Bl.* 49, 23) erfolgt die Spaltung von Hesperidin oder Isohesperidin nach der Gleichung: $C_{50}H_{60}O_{27} + 3H_2O = 2C_{16}H_{14}O_6 + 2C_6H_{12}O_6$ (Glykose) $+ C_6H_{14}O_6$ (Isodulcit).

Isohesperidin $C_{22}H_{26}O_{12} + 2H_2O$. *V.* In den Pomeranzenschalen (TANRET, *Bl.* 46, 501). — Man erschöpft die Schalen durch Alkohol von 60^0, verjagt den Alkohol und schüttelt den Rückstand mit $CHCl_3$ aus. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt, bei längerem Stehen, Isohesperidin aus. — Mikroskopische Nadeln. Schmeckt schwach bitter. Kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in $^1/_2$ Thl. kochenden Wassers, in 9 Thln. kalten Alkohols (von $90\,^0/_0$). $[\alpha]_D = -89^0$. Wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 in Hesperitin, Glykose und Isodulcit zerlegt (T., *Bl.* 49, 21).

Hesperitin $C_{16}H_{14}O_6 = OH.C_6H_3(OCH_3).C_2H_2.CO_2.C_6H_3(OH)_2$ (HOFFMANN, *B.* 9, 687). *D.* Man erhitzt 1 Thl. Hesperidin mit 5—6 Thln. eines $2\,^0/_0$ H_2SO_4 enthaltenden Gemisches aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol auf 120^0, fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in Alkohol und schlägt Beimengungen durch Bleiacetat nieder (TIEMANN, WILL). — Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 226^0. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Schmeckt intensiv süfs. Giebt mit Eisenschlorid eine tief braunrothe Färbung. Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Zerfällt, beim Erhitzen mit KOH auf 100^0, in Phloroglucin und Isoferulasäure $CH_3O.C_9H_7O_3$. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. Werden Hesperidin oder Hesperitin einige Minuten lang mit Wasser und Natriumamalgam erhitzt, so wird durch HCl aus der filtrirten Lösung ein Niederschlag gefällt, der sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe löst. Giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag.

Naringin, Aurantiin, Hesperidin $C_{21}H_{26}O_{11} + 4H_2O$. *V.* In allen Theilen, besonders den völlig entfalteten Blüthen, von Citrus decumana (Java) (DE VRIJ; HOFFMANN, *B.* 9, 691; *J.* 1879, 909; W. WILL, *B.* 18, 1313; 20, 294). Man kocht die Blüthen mit Wasser aus und verdunstet die wässrigen Auszüge. Das auskrystallisirte Naringin befreit man von Beimengungen durch Ausfällen seiner heifsen, wässrigen Lösung mit Bleizucker und darauffolgendes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure. — Kleine, citronengelbe, monokline Prismen. Verliert, über H_2SO_4, $3H_2O$, den Rest bei $100—120^0$ und schmilzt dann bei 171^0. Für die Lösung von 1,023 g in 5 ccm H_2O und bei 17^0 ist $[\alpha]_D = -84{,}5^0$; für die Lösung von 3,6494 g in 50 ccm absolutem Alkohol ist bei 17^0 $[\alpha]_D = -87{,}6^0$). Schmeckt intensiv bitter. Löslich in 300 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in heifsem; leicht in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Löst sich in Natron mit intensiv gelbrother Farbe und wird aus dieser Lösung schon durch CO_2 ausgefällt. Beim Schmelzen mit Kali wird keine Protokatechusäure gebildet. Wird von Natriumamalgam in einen Farbstoff übergeführt, der aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, ausgefällt werden kann, und der sich in Alkohol mit rother Farbe und bläulicher Fluorescenz löst (empfindliche Reaktion auf Naringin). Zerfällt, beim Behandeln mit Säuren, in Glykose, Isodulcit und Naringenin. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird durch Bleiacetat nicht gefällt, durch Bleiessig nur in koncentrirter, wässriger Lösung. Giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe Färbung.

Naringenin $C_{15}H_{12}O_5 = OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2.C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von Naringin mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure (WILL, *B.* 18, 1322; 20, 297). $C_{21}H_{26}O_{11} = C_{15}H_{12}O_5 + C_6H_{14}O_6$ (Isodulcit). Das ausgeschiedene Produkt wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 248^0. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief rothbraun gefärbt. Verhält sich gegen Natriumamalgam wie Naringin. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch CO_2 gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirtem Kali, in Phloroglucin und p-Cumarsäure $C_9H_8O_3$.

59. Jalapin $C_{34}H_{56}O_{16}$. *V.* In der stängeligen Jalape (MAYER, *A.* 95, 129). Im Scammoniumharz (SPIRGATIS, *A.* 116, 289). — *D.* Siehe Convolvulin (S. 578). Man löst Jalapenharz in ziemlich viel Weingeist, versetzt die Lösung mit Wasser bis zur Trübung und kocht sie zweimal mit Thierkohle. Die Lösung wird dann mit Bleiacetat und etwas NH_3 gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und vom Alkohol durch Destillation befreit. Das

ausgeschiedene Jalapin löst man in Aether (MAYER). — Amorph. Schmilzt oberhalb 150°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Essigsäure, sehr leicht in Alkohol und Aether, löslich in Benzol. Löst sich in kalten Alkalien langsam, rasch beim Kochen, dabei in Jalapinsäure übergehend. Liefert, bei der trocknen Destillation, Essigsäure, Tiglinsäure und Palmitinsäure (KLIMENKO, BANDALIN, Ж. 25, 137). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure und Ipomsäure oxydirt.

Jalapinsäure $C_{17}H_{30}O_9$ oder $C_{68}H_{118}O_{35}$ (bei 100°) (?). *B.* Durch Erwärmen von Jalapin mit Barytwasser (MAYER; SPIRGATIS). $2C_{34}H_{56}O_{16} + 3H_2O = C_{68}H_{118}O_{35}$. — Gelbliche, durchscheinende, amorphe Masse. Erweicht bei 100° und schmilzt bei etwa 120°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und schwieriger in Aether. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Zersetzt sich, beim Behandeln mit Salzsäure, in Glykose und Jalapinol. Liefert, mit Salpetersäure, Oxalsäure, Isobuttersäure und Ipomsäure. Mit $KMnO_4$ entstehen: Isobuttersäure, Oxyisobuttersäure und Oxalsäure (POLECK, SAMELSON, *J.* 1884, 1447). — $Ba.C_{68}H_{116}O_{35}$ (bei 100°). — $Ba_3.C_{68}H_{112}O_{35}$ (bei 100°). Amorph; löslich in Wasser und Weingeist. Wird von CO_2 nicht zerlegt.

Säure $C_{28}H_{50}O_{13}$. *B.* Entsteht, neben Jalapinol (und bleibt bei diesem), bei kurzem Kochen von Jalapinsäure mit verdünnten Mineralsäuren (MAYER, *A.* 95, 155). Man kocht das erhaltene Jalapinol mit Barytwasser und erhält, beim Eindampfen, zunächst jalapinolsaures Baryum und dann das Baryumsalz der Säure $C_{28}H_{50}O_{13}$. — Lange, dünne Nadeln. Schmilzt, unter Wasser, bei 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem Wasser, mehr in heifsem. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in Jalapinol und Zucker. Liefert mit HNO_3 Oxalsäure und Ipomsäure und beim Schmelzen mit Kali Jalapinolsäure und Oxalsäure. — $Ba(C_{28}H_{49}O_{13})_2$ (bei 100°). Nadeln. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser.

Jalapinol $C_{32}H_{62}O_7$. *B.* Jalapin und Jalapinsäure zerfallen, beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren, in Glykose und Jalapinol (MAYER, *A.* 95, 145). $C_{68}H_{118}O_{35} + 8H_2O = 6C_6H_{12}O_6 + C_{32}H_{62}O_7$. — *D.* Man versetzt eine koncentrirte, wässrige Jalapinsäurelösung mit dem halben Volumen rauchender Salzsäure und lässt 6—8 Tage kalt stehen. — Blumenkohlartige Krystallgruppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62—62,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. Geht, beim Behandeln mit starken Basen, in Jalapinolsäure über. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Isobuttersäure, welche weiter zu Oxyisobuttersäure oxydirt wird (POLECK, SAMELSON, *J.* 1884, 1447).

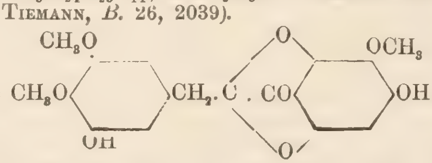
Jalapinolsäure $C_{16}H_{30}O_3$. *B.* Beim Schmelzen von Jalapin oder Jalapinsäure mit Kali. Bei kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung von Jalapinol mit Barytwasser (MAYER; SPIRGATIS, *A.* 116, 306). $C_{32}H_{62}O_7 = 2C_{16}H_{30}O_3 + H_2O$. Nach POLECK und SAMELSON (*J.* 1884, 1447) entstehen, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Jalapinol, J a l a p i n o l s ä u r e $C_{16}H_{30}O_4$, Isobutylalkohol und ein Harz. — Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 64—64,5° (M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $NH_4.C_{16}H_{29}O_3 + C_{16}H_{30}O_3$. Mikroskopische Nadeln (M.). — $Na.\bar{A}$ (bei 100°). Feine Nadeln (S.). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°). Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Amorpher, grünlichblauer Niederschlag (S.). — $2Cu.\bar{A}_2.Cu(OH)_2$ (bei 100°). Amorph; dunkel blaugrün (M.). — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag (S.).

Aethylester $C_{18}H_{34}O_3 = C_{16}H_{29}O_3.C_2H_5$. *D.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl; entsteht auch beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Scammoniumharz und 8-tägiges Stehenlassen (SPIRGATIS). — Flache Tafeln und Streifen. Schmelzp.: 32,5°.

60. Indikan (Pflanzenindikan) $C_{26}H_{31}NO_{17}$ (?). *V.* Im Waid (Isatis tinctoria) (SCHUNCK, *J.* 1855, 659; 1858, 465). — *D.* Die getrockneten und gepulverten Waidblätter werden mit kaltem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit etwas Wasser versetzt und durch einen Luftstrom, bei gewöhnlicher Temperatur, verdunstet. Der wässrige Rückstand wird mit CuO geschüttelt, die filtrirte Flüssigkeit mit H_2S behandelt und nach dem Entfernen des CuS bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der erhaltene Syrup wird mit kaltem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung mit dem doppelten Volumen Aether gefällt und das Filtrat in der Kälte verdunstet. — Hellbrauner Syrup. Schmeckt schwach bitter, widerlich. Löslich in Wasser und Alkohol. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag; in wässriger Lösung wird Indikan nur von Bleiacetat und NH_3 gefällt. Entwickelt, beim Kochen mit Kalilauge, Ammoniak. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Wird von Barytwasser schon bei gewöhnlicher

Temperatur zerlegt, unter Bildung von syrupartigem Indikanin $C_{20}H_{23}NO_{12}$. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, in Indiglucin und Indigblau. $C_{26}H_{31}NO_{17} + 2H_2O = 3C_6H_{10}O_6 + C_8H_5NO$ (Indigblau). Gleichzeitig entstehen CO_2, Ameisensäure Essigsäure, **Indihumin** $C_{10}H_9NO_3$ (sepiabraunes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien), **Indifuscin** $C_{24}H_{20}N_2O_9$ (dem Indihumin ähnlich), **Indiretin** $C_{18}H_{17}NO_5$ (dunkelbraunes Harz, löslich in Alkohol), **Indirubin** (dunkelbraun, amorph, unlöslich in Alkalien, löslich in Alkohol mit purpurrother Farbe) und **Indifulvin** (röthlichgelbes Harz, unlöslich in Alkalien). Beim Behandeln des Indikans mit HCl, im Vakuum, wird weder Indigblau, noch Indigweiſs abgeschieden; fügt man aber zur Salzsäure Eisenchlorid, so wird auch im Vakuum Indigblau abgeschieden und daneben Indirubin (?) (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 12, 2311).

61. Iridin $C_{24}H_{26}O_{13}$. *V.* In der Veilchenwurzel (Iris florentina) (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2011). — *D.* Man versetzt das alkoholische Extrakt aus 10 kg gepulverter Veilchenwurzel, unter Umrühren, mit 2 l lauwarmen Wassers und 1 l eines Gemenges aus Aceton und $CHCl_3$ (spec. Gew. = 0,950). Die dann ausgeschiedenen Flocken werden abfiltrirt, mit heiſsem Wasser gewaschen und, nach dem Trocknen bei 100°, noch mit Aether und Ligroïn gewaschen. — Feine Nadeln (aus 1 Vol. Alkohol von 90 % und 2 Vol. Wasser). 100 ccm Wasser lösen ca. 0,2 g, 100 ccm Aceton ca. 0,3 g; 100 ccm eines Gemisches aus Aceton + $CHCl_3$ (spec. Gew. = 0,950) lösen ca. 0,5 g. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Kochen der alkoholischen Lösung mit verd. H_2SO_4, in d-Glykose und Irigenin $C_{18}H_{16}O_8$. Beim Versetzen einer Lösung von Iridin in absol. Alkohol mit 3 Mol. Natriumäthylat entsteht das Salz $Na_2.C_{24}H_{26}O_{14}$, mit überschüssigem Natriumäthylat entsteht das Salz $Na_3.C_{24}H_{25}O_{14}$; mit $C_2H_5.OK$ entstehen die Salze $K_2.C_{24}H_{26}O_{14}$ und $K_3.C_{24}H_{25}O_{14}$ (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2039).

Irigenin $C_{18}H_{16}O_8$ =  (?). *B.* Bei 5 bis 6stündigem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von 30 Thln. Iridin mit 3 Thln. Vitriolöl, 35 Thln. Wasser und 45 Thln. Alkohol (LAIRE, TIEMANN, *B.* 26, 2011). — Rhomboëder (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Ligroïn. Wird von $FeCl_3$ tief violett gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. Kali, in einer Wasserstoffatmosphäre, in Iridinsäure $C_{10}H_{12}O_5$, Iretol $CH_3O.C_6H_2(OH)_3$ und Ameisensäure.

Acetylderivat $C_{20}H_{18}O_9 = C_{18}H_{15}O_8.C_2H_3O$. *B.* Bei kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung des Diacetylderivates mit Soda (LAIRE, TIEMANN). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 169°.

Diacetylderivat $C_{22}H_{20}O_{10} = C_{18}H_{14}O_8(C_2H_3O)_2$. Krystallpulver (aus Aether). Schmelzpunkt: 122°; krystallisirt (aus $CHCl_3$) mit x Mol. $CHCl_3$, in Blättchen, die bei 82° schmelzen (LAIRE, TIEMANN). Aeuſserst löslich in $CHCl_3$, schwer in Aether, unlöslich in Benzol.

Dibenzoylderivat $C_{32}H_{24}O_{10} = C_{18}H_{14}O_8(C_7H_5O)_2$. Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—126° (LAIRE, TIEMANN).

62. Lobelin s. Alkaloïde.

63. Loganin $C_{25}H_{34}O_{14}$. *V.* In den flüssigen Theilen von Strychnos nux vomica (DUNSTAN, SHORT, *J.* 1884, 1409). — Prismen. Schmelzp.: 215°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch heiſse, verdünnte H_2SO_4 in Glykose und Loganetin zerlegt.

64. Lokaïn $C_{28}H_{34}O_{17}$. *V.* In Lo-Kao, dem Chinesisch-Grün, einem Lack, der in China aus Rhamnus utilis und Rh. chlorophlorus bereitet wird (CLOËZ, GUIGNET, *J.* 1872, 1068). Durch Zerlegen des Lo-Kao mit Ammoniumcarbonat erhält man Lokaïnammoniak, das, durch Alkohol, in blauen Flocken gefällt wird. — Wird von verdünnter H_2SO_4 in Glykose, eine in Wasser lösliche, durch Bleiessig fällbare Substanz und Lokaëtin zerlegt. — $NH_4.C_{28}H_{33}O_{17}$.

Fabrikation des Lo-Kao in China: CHAMPION, *J.* 1869, 1169; 1871, 1106.

Lokaëtin $C_9H_8O_5$. *B.* S. Lokaïn. — Röthlichbraun; unlöslich in Wasser. Giebt mit HNO_3 Oxalsäure und intensiv gelbe Krystalle. Löst sich in Vitriolöl mit dunkler Purpurfarbe; Wasser fällt aus der Lösung ein gelbes Pulver $C_9H_6O_4$.

Lokaonsäure $C_{42}H_{48}O_{27}$. Durch Behandeln von Lo-Kao mit Ammoniumcarbonat und Fällen der Lösung mit Alkohol erhielt KAYSER (*B.* 18, 3419) das Ammoniaksalz der Lokaonsäure. Dasselbe wird durch Oxalsäure gefällt. — Tiefblauer, flockiger Niederschlag, der beim Trocknen eine blauschwarze Masse bildet, die beim Reiben Metallglanz annimmt. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösung in Alkalien ist blau. Zerfällt, durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Lokansäure $C_{36}H_{36}O_{21}$ und Lokaose $C_6H_{12}O_6$. Die Lösung in Alkalien wird beim Einleiten von H_2S blutroth. — $NH_4.C_{42}H_{47}O_{27}$ (bei 100°). Tiefblauer Niederschlag, der beim Trocknen blauschwarz und bronzeglänzend wird. — $(NH_4)_2.C_{42}H_{46}O_{27}$. Wird durch Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der Säure über H_2SO_4 erhalten. Gleicht dem Monoammoniumsalz. — $K_2.C_{42}H_{46}O_{27}$. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, als dunkelblaues Pulver gefällt. — $Ba.C_{42}H_{46}O_{27}$ (bei 100°). Dunkelblauer Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.C_{42}H_{46}O_{27}$ (bei 100°). Tiefblauer, pulveriger Niederschlag.

Lokansäure $C_{36}H_{36}O_{21}$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen, im Kohlensäurestrome, auf dem Wasserbade von 20 g saurem lokaonsauren Ammoniak, gelöst in 600 ccm H_2O, mit einem Gemisch aus 20 g H_2SO_4 und 200 ccm H_2O (KAYSER, *B.* 18, 3421). $C_{42}H_{48}O_{27} = C_{36}H_{36}O_{21} + C_6H_{12}O_6$ (Lokaose). Man filtrirt den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser, löst ihn dann in NH_3 und fällt die filtrirte Lösung mit koncentrirter Oxalsäurelösung. — Violettschwarzes Krystallpulver, das beim Reiben bronzeglänzend wird. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löst sich in Alkalien mit violettblauer Farbe. Verliert bei 120° $1H_2O$, ohne sein Verhalten gegen Lösungsmittel zu ändern. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung des Körpers $C_{36}H_{26}O_{16}$ (s. u.). Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Phloroglucin und Delokansäure (s. u.). Beim Erwärmen mit verdünnter HNO_3 entsteht Nitrophloroglucin. — $NH_4.C_{36}H_{35}O_{21}$ (bei 100°). Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, als blauvioletter, flockiger Niederschlag erhalten, der bei 100° zu einer kupferglänzenden Masse eintrocknet. Giebt, zerrieben, ein schwarzblaues Pulver. — $Ba.C_{36}H_{34}O_{21}$ (bei 100°). Blauer, flockiger Niederschlag, der nach einigen Tagen krystallinisch wird. Ist, nach dem Trocknen bei 100°, blauschwarz. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.C_{36}H_{34}O_{21}$. Wie das Baryumsalz.

Verbindung $C_{36}H_{26}O_{16}$. *B.* Beim Auflösen, unter Abkühlen, von Lokansäure in Vitriolöl (KAYSER, *B.* 18, 3426). Man fällt die Lösung mit H_2O, löst den abfiltrirten Niederschlag in verdünnter NH_3 und fällt mit HCl. — Rothbraunes Pulver. — Die ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen rothbraunen Niederschlag $Ba.C_{36}H_{24}O_{16}$ (bei 100°).

Delokansäure $C_{15}H_9O_6$ (?). *B.* Beim Erhitzen, nahe zum Sieden, von 1 Thl. Lokansänre mit 5 Thln. Kalilauge (von 50%) (KAYSER, *B.* 18, 3427). $C_{36}H_{36}O_{21} = 2C_{15}H_9O_6 + C_6H_6O_3$ (Phloroglucin) $+ 6H_2O$. — Braunes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die Lösung in Alkalien ist kirschroth.

65. Lupinin $C_{29}H_{32}O_{16} + 7H_2O$. *V.* In den Lupinen (Lupinus luteus) (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 11, 2200). — *D.* Die getrockneten Pflanzen werden mit Alkohol (von 50%) ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig gefällt und der lupininhaltige Niederschlag mit H_2S zerlegt. — Gelblichweifse, feine, krystallinische Masse. Wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem Wasser und in Alkohol. Sehr leicht löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe; die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleiacetat einen citronengelben Niederschlag. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, rascher durch verdünnte Mineralsäuren, in Glykose und Lupigenin. $C_{29}H_{32}O_{16} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{17}H_{12}O_6$.

Lupigenin $C_{17}H_{12}O_6$. *B.* S. Lupinin. — Gelb, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist (SCHULZE, BARBIERI). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Die Lösung in Vitriolöl nimmt, auf Zusatz von HNO_3, eine intensiv gelbrothe Farbe an. Sehr leicht löslich in Alkalien, mit ihnen Verbindungen bildend. — $NH_3.C_{17}H_{12}O_6 + H_2O$. Citronengelbes Pulver, aus feinen Nadeln bestehend. Schwer löslich in Wasser, leicht in NH_3. Wird beim Erwärmen mit Wasser oder Säuren rasch zerlegt unter Abscheidung von Lupigenin.

66. *Lycopodienbitter s. Lycostearon (Indiff. Stoffe).

67. Melanthin $C_{20}H_{33}O_7$ (?). *V.* In den Samen von Nigella sativa (GREENISH, *J.* 1880, 1077). — Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, nach der Gleichung: $C_{20}H_{33}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ (Zucker) $+ C_{14}H_{23}O_2$ (Melanthigenin).

68. Menyanthin $C_{30}H_{46}O_{14}$. *V.* Im Bitterklee (Menyanthes trifoliata) (KROMAYER, *J.* 1861, 749). — *D.* Der möglichst koncentrirte wässrige Auszug der (getrockneten) Pflanze

wird bei 60—70° mit gekörnter Knochenkohle bis zur Entbitterung digerirt, dann die mit kaltem Wasser gewaschene Kohle mit Alkohol ausgekocht und der heifs filtrirte Auszug abdestillirt. Den Rückstand schüttelt man mit Aether aus und fällt ihn hierauf mit Gerbsäure. Der Niederschlag wird mit PbO und Alkohol eingetrocknet und dann mit Alkohol ausgezogen (KROMAYER, *J.* 1865, 610). — Amorphe, gelbliche Masse. Erweicht bei 60—65° und ist bei 115° dünnflüssig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Weingeist, unlöslich in Aether. Löslich in Alkalien. Wird durch Metallsalze nicht gefällt. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose und Menyanthol. $C_{30}H_{46}O_{14} = C_6H_{12}O_6 + 3C_8H_8O + 5H_2O$.

Menyanthol C_8H_8O. *B.* Siehe Menyanthin. — Flüchtiges Oel; riecht nach Bittermandelöl (KROMAYER). Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verwandelt sich, beim Stehen an der Luft oder beim Schmelzen mit Kali, in eine krystallisirte Saure.

69. Murrayin $C_{18}H_{22}O_{10}$. *V.* In allen Theilen von Murraya exotica *L.* (DE VRY, BLAS, *Z.* 1869, 316). — *D.* Die Petale der Pflanzen werden mit Wasser ausgezogen, die wässrige Lösung zum Extrakt verdunstet und dieses mit kaltem Wasser ausgezogen. Ungelöst bleibt Murrayin, das man in absolutem Alkohol aufnimmt. Die Lösung wird durch Fällen mit alkoholischem Bleiacetat von Murrayetin befreit, dann mit H_2S behandelt und verdunstet. — Pulver, aus kleinen Nadeln bestehend. Scheidet sich, aus Wasser oder wässrigem Alkohol, als amorphe Gallerte ab. Schmelzp.: 170°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Leicht löslich in freien und kohlensauren Alkalien; die Lösungen zersetzen sich beim Kochen. Die gelbe, alkalische Lösung hat eine grünlichblaue Fluorescenz. Reducirt, beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose und Murrayetin. $C_{18}H_{22}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{12}O_5$.

Murrayetin $C_{12}H_{12}O_5$. *B.* Siehe Murrayin. — Nadeln oder rhombische Prismen. Schmelzp.: 110° (DE VRY, BLAS). Sublimirt theilweise in Krystallen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht in Alkohol, weniger in Aether. Die Lösungen fluoresciren stark grünblau. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen Murrayetin mit gelblicher Farbe und erhöhen die Fluorescenz. Giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung; Bleizucker erzeugt in der wässrigen Lösung, nach einiger Zeit, einen gelben Niederschlag.

70. Myronsäure $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$. *V.* An Kali gebunden im Samen des schwarzen Senfs (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 257; vgl. LUDWIG, LANGE, *J.* 1860, 563). In den Samen von Brassica rapa (Rübsen) (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 24, 273). — Darstellung des Kaliumsalzes. Zwei Pfund Senfsamen werden mit $2^1/_2$—3 Pfund Alkohol (von 80—85 %) im Glaskolben gekocht, bis $^1/_2$ Pfund Alkohol übergegangen ist, dann heifs gepresst und dieselbe Operation mit dem Rückstande wiederholt. Der scharf getrocknete Presskuchen wird 12 Stunden lang mit dem dreifachen Gewicht kalten destillirten Wassers macerirt, der Auszug abgepresst und der Rückstand nochmals zwei Stunden lang mit dem doppelten Gewicht Wasser behandelt. Die wässigen Auszüge werden mit etwas $BaCO_3$ vermischt und rasch im Wasserbade zum Syrup verdunstet, den man mit 3—4 Pfund Weingeist (von 85 %) und noch einmal mit 2 Pfund Weingeist auskocht. Die alkoholischen Auszüge werden nach 24 Stunden abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand auf flache Teller gebracht. Die nach 4—8 Tagen ausgeschiedenen Krystalle werden mit Weingeist (von 75 %) zum dünnen Brei angerührt, abgepresst und wiederholt aus Alkohol (von 84—90 %) umkrystallisirt. Ausbeute: 0,5—0,6 % vom Gewicht des Senfsamen. — Das myronsaure Kalium $K.C_{10}H_{18}NS_2O_{10}$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen, seideglänzenden Nadeln, aus Wasser in kurzen, rhombischen Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die freie Myronsäure scheint nicht zu existiren oder ist jedenfalls höchst unbeständig. Beim Auflösen des Kaliumsalzes in rauchender Salzsäure wird sofort Schwefelsäure abgeschieden; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure werden H_2S, NH_3, H_2SO_4 und Glykose gebildet. Von Myrosin oder einem frisch bereiteten wässrigen Auszuge von weifsen Senfsamen (der schwarze Senf enthält nur wenig Myrosin) zerfällt das Salz in Glykose, Allylensenföl und Kaliumdisulfat. $K.C_{10}H_{18}.N.S_2O_{10} = C_6H_{12}O_6 + C_3H_5NCS + KHSO_4$. Kalilauge (spec. Gew. = 1,28) wirkt lebhaft ein und erzeugt Senföl, Allylcyanid, Glykose und NH_3. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit wenig Barytwasser entstehen Senföl und $BaSO_4$; mit überschüssigem Barytwasser wird auch $BaSO_4$, aber kein Senföl gebildet, sondern ein leicht zersetzbares Baryumsalz, das, in neutraler Lösung, in Zucker und Senföl, in alkalischer

Lösung in Zucker, Schwefelmetall, Allylcyanid (?) u. a. Körper zerfällt. Beim Erhitzen von myronsaurem Kalium mit Wasser auf 110—120° werden H_2S, Allylcyanid und Schwefel, aber kein Senföl gebildet. Mit $AgNO_3$ entsteht, nach einigen Minuten, ein weifser, käsiger Niederschlag $Ag_2.C_4H_5NS_2O_4$ ($=C_3H_5.NCS+Ag_2SO_4$).$K.C_{10}H_{18}NS_2O_{10} + 2AgNO_3 = Ag_2C_4H_5NS_2O_4 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose) $+ HNO_3 + KNO_3$. Durch Bleiacetat und NH_3 wird basisch-myronsaures Blei gefällt. — $Ba(C_{10}H_{18}NS_2O_{10})_2$ (bei 100°). Leicht lösliche Tafeln. Sehr unbeständig; verhält sich wie das Kaliumsalz.

71. Ononin $C_{30}H_{34}O_{13}$. *V.* In der Wurzel von Ononis spinosa (Hlasiwetz, *J.* 1855, 713). — *D.* Die getrocknete Wurzel wird mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand wiederholt mit warmem Wasser behandelt und das ungelöst Bleibende in Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung kocht man mit PbO, filtrirt und dampft ein. — Nadeln und Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 235°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether. Löslich in siedender Kalilauge und noch leichter in Barytwasser, unlöslich in NH_3. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Wird in alkoholischer Lösung nur von Bleiessig gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Ameisensäure und Onospin und mit verdünnten Säuren in Zucker und Formonetin.

Formonetin $C_{24}H_{20}O_6$. *B.* Beim Kochen von Ononin mit verdünnter Schwefelsäure (Hlasiwetz, *J.* 1855, 716). $C_{30}H_{34}O_{13} = C_{24}H_{20}O_6 + C_6H_{12}O_6 + H_2O$. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser und Aether. Löst sich in Alkalien und wird beim Kochen damit zerlegt in Ononetin und Ameisensäure. Wird durch Metallsalze nicht gefällt. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, aber mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht eine violette Färbung.

Ononetin $C_{23}H_{22}O_6$. *B.* Beim Kochen von Formonetin mit Barytwasser (Hlasiwetz, *J.* 1855, 715). $C_{24}H_{20}O_6 + 2H_2O = C_{23}H_{22}O_6 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Beim Kochen von Onospin (s. u.) mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. $C_{29}H_{34}O_{12} = C_{23}H_{22}O_6 + C_6H_{12}O_6$ (Zucker). — Prismen. Schwer löslich in Wasser, etwas löslich in warmem Aether, leicht in Alkohol und Alkalien. Die ammoniakalische Lösung wird an der Luft allmählich dunkelgrün. Giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe und mit Braunstein und Schwefelsäure eine intensiv rothe Färbung.

Onospin $C_{29}H_{34}O_{12}$. *B.* Beim Kochen von Ononin mit Barytwasser (Hlasiwetz, *J.* 1855, 715). $C_{30}H_{34}O_{13} + H_2O = C_{29}H_{34}O_{12} + CH_2O_2$ (Ameisensäure). — Verfilzte, krystallinische Masse. — Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Aether, löslich in heifsem Wasser und leicht in Alkohol. Löslich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelkirschrothe Färbung und mit Braunstein und Schwefelsäure eine dunkelcarminrothe Färbung. Mit HNO_3 entsteht Oxalsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Ononetin und Zucker.

72. Oubaïn $C_{30}H_{46}O_{12} + 7H_2O$. *V.* Im Oubaïoholze (Arnaud, *B.* 21 [2] 359 ff). In den Samen von Strophantus glaber (Gabon) (Arnaud, *B.* 22 [2] 105). — Perlmutterglänzende Platten. Schmelzp.: 185—200°. Unlöslich in $CHCl_3$, absol. Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser lösen 0,65 Thle. $[\alpha]_D = -34°$. — $Ba(C_{30}H_{45}O_{12})_2$ (bei 100°). Zerfliefslich, unlöslich in Alkohol.

73. Paridin $C_{16}H_{28}O_7 + 2H_2O$. *V.* In den Blättern von Paris quadrifolia (Walz, *J.* 1858, 527). — *B.* Beim Kochen von Paristyphnin mit verdünnter Schwefelsäure (Walz, *J.* 1860, 543). $C_{38}H_{64}O_{18} + 2H_2O = 2C_{16}H_{28}O_7 + C_6H_{12}O_6$. — *D.* Die ganze Pflanze, besonders die Wurzel, wird zweimal mit 2 procentiger Essigsäure warm ausgezogen, dann gepresst und mit starkem Alkohol erschöpft. Der alkoholische Auszug wird verdunstet (Walz, *J.* 1860, 543). — Seideglänzende Nadeln. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und HCl, in harziges **Paridol** $C_{26}H_{46}O_9$ und Zucker. $2C_{16}H_{28}O_7 + H_2O = C_{26}H_{46}O_9 + C_6H_{12}O_6$.

Paristyphnin $C_{38}H_{64}O_{18}$. *V.* In Paris quadrifolia; bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Paridins (Walz, *J.* 1860, 543). — Amorph. Wird durch Gerbsäure gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Paridin und Zucker.

74. Parillin $C_{40}H_{70}O_{18} + xH_2O$ (?). *V.* In der Sarsaparillawurzel (Flückiger, *J.* 1877, 906). — *D.* Die Wurzel wird mit Alkohol (spec. Gew. = 0,835) ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gefällt und der Niederschlag erst mit kaltem, verdünntem Alkohol gewaschen und dann aus starkem Alkohol umkrystallisirt. — Blättchen oder Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210°. Löslich in 13 000 Thln. kaltem und in 20 Thln. siedendem Wasser; leicht löslich in $CHCl_3$. Wird durch Gerbsäure und

Bleiessig gefällt; mit Bleizucker entsteht, nur in alkalischer Lösung, ein Niederschlag. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, in Zucker und flockiges **Parigenin** $C_{28}H_{42}O_4$, das in Wasser unlöslich ist. $C_{40}H_{70}O_{18} = C_{28}H_{42}O_4 + 2C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$.

75. Phillyrin $C_{28}H_{34}O_{11} + 1^1/_2 H_2O$. *V.* In der Rinde von Phillyrea latifolia (BERTAGNINI, *A.* 92, 109; BERTAGNINI, LUCA, *A.* 118, 124). — *D.* Das Dekokt der Rinde wird mit gelöschtem Kalk oder mit PbO eingedampft und dann der Krystallisation überlassen. Das ausgeschiedene Phillyrin wird aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. — Krystallinisch. Schmelzp.: 160°. Löslich in 1300 Thln. Wasser bei 9°; leicht löslich in heifsem; löslich in 40 Thln. Alkohol bei 9°; unlöslich in Aether. Löslich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Verliert, schon über Schwefelsäure, alles Krystallwasser. Chlor und Brom wirken substituirend. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, in Glykose und Phillygenin. $C_{27}H_{34}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{21}H_{24}O_6$. — B. und L. stellten aus Phillyrin dar: Dichlor-, Dibrom-, Nitro-, Dinitro-, Chlornitro- und Bromnitrophillyrin.

Phillygenin $C_{21}H_{24}O_6$. *B.* S. Phillyrin. — Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Löslich in Alkalien. B. und L. stellten folgende Derivate dar: Dichlor-, Dibrom-, Nitro-, Dinitro-, Chlornitro- und Bromnitrophillygenin.

In den Blättern einiger japanesischer Oleaceen (Olea fragrans Thunb., Forsythia suspensa *Vahl.*) hat EYKMAN (*R.* 5, 127) ein Glykosid $C_{26}H_{32}O_{11}$ aufgefunden, das wahrscheinlich identisch mit Phillyrin ist. Es bildet silberglänzende, wasserhaltige Blättchen. Schmelzp.: 184°. Löslich in 2000 Thln. kaltem Wasser und in 8 Thln. siedendem Wasser. Unlöslich in Aether, CS_2 und Ligroïn. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol. Geschmacklos. Zerfällt, beim Erwärmen mit HCl, in Zucker und einen amorphen Körper $C_{20}H_{22}O_6$, der bei 70° schmilzt, sich nicht in Wasser und NH_3 löst, aber leicht in Alkalien, Aether und in warmem $CHCl_3$. $C_{26}H_{32}O_{11} + H_2O = C_{20}H_{22}O_6 + C_6H_{12}O_6$.

76. Phloridzin $C_{21}H_{24}O_{10} + 2H_2O$. *V.* In der Wurzelrinde des Apfel-, Kirschen- und Pflaumenbaumes (KONINCK, *A.* 15, 75 u. 258). — *D.* Man behandelt die Wurzelrinde des Apfelbaumes mit schwachem Alkohol bei 50—60° und destillirt, nach einigen Stunden, den filtrirten Auszug ab (STAS, *A.* 30, 193). — Seideglänzende, feine Nadeln. Schmilzt bei 108—109°, unter Wasserverlust, wird bei 130° wieder fest und schmilzt dann (wasserfrei) zum zweiten Male bei 158—160° (STAS). Nach SCHIFF (*B.* 14, 303) findet das zweite Schmelzen bei 170—171° statt, und zerfällt das Phloridzin hierbei in Phloretin und Glykosan. Spec. Gew. = 1,4298 bei 19° (K.). Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Linksdrehend; für die Lösung von p g des krystallisirten Hydrates in 100 ccm Alkohol (von 97%) ist bei 15° $[\alpha]j = -(49,40° + 2,41 . p)$ (HESSE, *A.* 176, 117). — Geht, beim Erhitzen auf 200—275°, in Rufin $C_{21}H_{20}O_8$ über. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Glykose (RENNIE, *Soc.* 51, 636; E. FISCHER, *B.* 21, 988) und Phloretin. Emulsin wirkt nicht ein Verbindet sich direkt mit Basen. Die Lösungen des Phloridzins in Alkalien absorbiren Sauerstoff und färben sich rothbraun; in der ammoniakalischen Lösung entsteht hierbei Phloridzeïn. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung. Verbindungen mit Basen: STAS. — $2C_{21}H_{24}O_{10}.3CaO + H_2O$. Gelbe, krystallinische Masse. — $4C_{21}H_{24}O_{10}.5BaO$. *D.* Durch Fällen der Lösungen von Phloridzin und Barythydrat in Holzgeist. — $C_{21}H_{24}O_{10}.3PbO$. *D.* Durch Fällen von Phloridzin mit Bleiessig. Bleizucker bewirkt keinen Niederschlag.

Acetylphloridzin $C_{23}H_{26}O_{11} + 2H_2O = C_{21}H_{23}(C_2H_3O)O_{10} + 2H_2O$. *D.* Aus entwässertem Phloridzin und Essigsäureanhydrid in der Kälte (SCHIFF, *A.* 156, 5). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Phloretin, Essigsäure und Glykose.

Triacetylphloridzin $C_{27}H_{30}O_{13} + H_2O = C_{21}H_{21}(C_2H_3O)_3O_{10} + H_2O$. *D.* Aus Phloridzin und Essigsäureanhydrid bei 70° (SCHIFF). — In Wasser leichter, in Aether weniger löslich als Pentacetylphloridzin.

Pentacetylphloridzin $C_{31}H_{34}O_{15} + H_2O = C_{21}H_{19}(C_2H_3O)_5O_{10} + H_2O$. *D.* Durch Kochen von Phloridzin mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Porzellanartige Masse, kaum krystallinisch. Löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Tribenzoylphloridzin $C_{42}H_{36}O_{13} = C_{21}H_{21}(C_7H_5O)_3O_{10}$. *D.* Aus Phloridzin und Benzoylchlorid bei 80° (SCHIFF). — Stärkmehlartiges Pulver. Löslich in Alkohol und Aether.

Phloridzinanilid $C_{33}H_{34}N_2O_8$. *D.* Durch Erhitzen von entwässertem Phloridzin mit Anilin auf 150—200° (SCHIFF). $C_{21}H_{24}O_{10} + 2C_6H_5.NH_2 = C_{33}H_{34}N_2O_8 + 2H_2O$. — Gelbes Pulver, löslich in Alkohol. Verliert bei 140° 1 Molekül H_2O und bei 170—180°

noch 1 Mol. Es hinterbleibt jetzt eine braunschwarze, in Alkohol unlösliche Masse $C_{33}H_{30}N_2O_6$. — Beim Erwärmen von Phloridzinanilid mit Essigsäureanhydrid auf 100 bis 120° entstehen ein **Monoacetylderivat** $C_{33}H_{33}(C_2H_3O)N_2O_8$ (braunes Pulver, in kaltem Alkohol wenig löslich) und ein **Triacetylderivat** $C_{33}H_{31}(C_2H_3O)_3N_2O_8$ (braunrothes Pulver, leicht löslich in Alkohol).

Rufin $C_{21}H_{20}O_8$. *B.* Beim Erhitzen von Phloridzin auf 200—275° (STAS, *A.* 30, 198). — Dunkelroth, löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Kaum löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen.

Acetylrufin $C_{23}H_{22}O_9 = C_{21}H_{19}(C_2H_3O)O_8$. *B.* Beim Erhitzen von Rufin mit Essigsäureanhydrid oder von Pentacetylphloridzin für sich auf 200° (SCHIFF). — Rothbraun, amorph. Löslich in Essigsäureanhydrid.

Phloridzeïn $C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. *B.* Bei der Einwirkung von Luft und Ammoniakgas auf Phloridzin (STAS). $C_{21}H_{24}O_{10} + 2NH_3 + O_3 = C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. — Rothes Harz. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in kochendem Wasser, viel weniger in kaltem; unlöslich in Alkohol und Aether. Löst sich in NH_3; verbindet sich mit Basen. — $NH_3.C_{21}H_{30}N_2O_{13}$. Amorphe, purpurblaue, kupferglänzende Masse. Leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch H_2S entfärbt, die Lösung absorbirt aber an der Luft Sauerstoff und wird wieder blau. Verliert, beim Erwärmen mit Wasser, Ammoniak. — $Pb.C_{21}H_{28}N_2O_{13}$. Wird durch Fällen der Ammoniakverbindung mit Bleiessig erhalten. — $Ag_2.C_{21}H_{28}N_2O_{13}$ (?). Blauer Niederschlag; ist nach dem Trocknen pechschwarz.

Isophloridzin $C_{21}H_{24}O_{10}$. *V.* In den Blättern des Apfelbaumes (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 711). — *D.* Das wässrige Dekokt der Blättor wird durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt. — Lange, silberglänzende, dünne Nadeln. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in HH_3; die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft bald bräunlich violett und hinterlässt dann, beim Verdampfen, farblose Krystalle. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, in Glykose (?) und Isophlorelin.

77. Piceïn $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O$. *V.* In den Tannennadeln (von Pinus picea) (TANRET, *Bl.* [3] 11, 944). — Die zerkleinerten Nadeln werden mit Wasser und etwas $NaHCO_3$ (5 g auf je 1 kg Nadeln) ausgekocht. Man fällt den Auszug mit Bleizucker und dann mit Bleizucker und NH_3. Der zuletzt erhaltene Niederschlag wird durch H_2SO_4 zerlegt, die freie Säure durch MgO abgestumpft und die Lösung zum Syrup verdunstet. Der Rückstand wird mit $^1/_3$ seines Gewichtes an Magnesiasulfat vermischt und mit Essigäther erschöpft. Man verdunstet den Auszug, wäscht den Rückstand mit absol. Alkohol und krystallisirt ihn aus heifsem absol. Alkohol um. — Krystallisirt (aus Wasser), mit $1H_2O$, in seideglänzenden, prismatischen Nadeln. Schmilzt, wasserfrei, bei 194°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 50 Thln. und bei Siedehitze in 1 Thl. Wasser; in 534 Thln. absol. Alkohol bei 15° und 33 Thln. bei Siedehitze; in 123 Thln. Essigäther bei 15°. Für p = 2,5 ist $[\alpha]_D = -84°$. Zerfällt, beim Behandeln mit Emulsin oder beim Kochen mit verd. Säuren, in Piceol $C_8H_8O_2$ und Glykose. Wird, aus der wässrigen Lösung, durch $MgSO_4$ gefällt. — $Pb_2.C_{14}H_{14}O_7$ (bei 100°). Niederschlag, erhalten mit Bleizucker und NH_3.

Tetracetylderivat $C_{22}H_{26}O_{11} = C_{14}H_{14}O_7(C_2H_3O)_4$. Schmelzp.: 170° (TANRET). Unlöslich in Wasser.

Piceol $C_8H_8O_2$. *B.* Bei mehrtägigem Behandeln von Piceïn mit Emulsin oder beim Kochen desselben mit verd. Mineralsäuren (TANRET, *Bl.* [3] 11, 948). $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O = C_8H_8O_2 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt. bei 109°, unter Zersetzung. 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Wasser bei 22° und in 14 Thln. bei 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $K.C_8H_7O_2$. — $Ba(C_8H_7O_2)_2$.

Benzoat $C_{15}H_{12}O_3 = C_8H_7O_2.C_7H_5O$. Schmelzp.: 134° (TANRET).

78. Pinipikrin $C_{22}H_{36}O_{11}$. *V.* In den Fichtennadeln (KAWALIER, *J.* 1853, 572). In den grünen Theilen von Thuja occidentalis (KAWALIER, *J.* 1854, 658). — Hellgelbbraune, amorphe Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol, aber nicht in reinem Aether. Schmeckt intensiv bitter. Wird bei 55° weich, bei 80° dickflüssig. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker und flüchtiges, öliges Ericinol. $C_{22}H_{36}O_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{16}O$.

79. Podophyllin. *V.* In den Wurzeln von Podophyllum pellatum *L.* (Nordamerika) (GUARESCHI, *B.* 12, 683).

80. Polychroït $C_{48}H_{60}O_{18}$ (identisch mit Crocin S. 579?). *V.* Im Safran, (den Narben der Blüthen von Crocus sativus *L.*) (WEISS, *Z.* 1867, 553; vgl. QUADRAT, *J.* 1851, 532). — *D.* Der bei 100° getrocknete Safran wird mit Aether von einem Oele befreit und dann mit Wasser ausgezogen. Die wässrige Lösung fällt man mit absolutem Alkohol, filtrirt und fällt aus dem Filtrate, durch Aether, Polychroït. — Orangerothe, honigartige Masse; trocknet über Schwefelsäure zu einer glasglänzenden, rothen Masse ein. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose, Crocin und ein ätherisches Oel. $C_{48}H_{60}O_{18} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2C_{16}H_{18}O_6 + C_{10}H_{14}O$.

Crocin $C_{16}H_{18}O_6$. *B.* S. Polychroït. — Rothes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether; sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien (WEISS). — $Pb(C_{16}H_{17}O_6)_2$.

Bei der Spaltung des Polychroïts wird auch zugleich **Crocinhydrat** $2C_{16}H_{18}O_6.H_2O$ gebildet, das dem Crocin gleicht, aber in Alkohol weniger und in Wasser leichter löslich ist.

Oel $C_{10}H_{14}O$. *B.* S. Polychroït. — Gelb, riecht stark nach Safran. Siedep.: 208 bis 210° (WEISS). Mit Alkohol und Aether mischbar. Wird von Wasser zersetzt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Nach KAYSER (*B.* 17, 2230) finden sich im Safran zwei Glykoside: der Safranfarbstoff und das Pikrocrocin.

a. **Safranfarbstoff (Crocin)** $C_{44}H_{70}O_{28}$ (?). *D.* Man befreit Safran, durch Aether, vom Oel und erschöpft ihn dann durch kaltes Wasser. In den wässrigen Auszug bringt man (vorher mit Salzsäure und Weingeist gewaschene) Knochenkohle, wäscht diese, trocknet und kocht sie dann mit Alkohol (von 90%) aus. — Gelblichbraune Masse. Leicht löslich in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, spurenweise in Aether. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe, die bald violett und zuletzt braun wird. Löst sich in konc. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) mit tiefblauer, rasch braunwerdender Farbe. Zerfällt, schon beim Erwärmen mit Kalkwasser oder Bleiessiglösung, unter Abscheidung von Crocetin. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in Crocetin und Glykose (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 278, 357; E. FISCHER, *B.* 21, 988).

Crocetin $C_{34}H_{46}O_9$ (?). *B.* Beim Erwärmen von Crocin mit verd. HCl (KAYSER, *B.* 17, 2231). $2C_{44}H_{70}O_{28} + 7H_2O = C_{34}H_{46}O_9 + 9C_6H_{12}O_6$. — Rothes Pulver. Leicht löslich in Alkohol und Aether, nur spurenweise in Wasser, sehr leicht in verdünnten Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch Kalkwasser, Aetzbaryt und Bleizucker roth gefällt. Verhält sich gegen H_2SO_4 und HNO_3 wie der Safranfarbstoff.

b. **Pikrocrocin (Safranbitter)** $C_{38}H_{66}O_{17}$. *D.* Getrockneter Safran wird anhaltend mit Aether im Extraktionsapparate behandelt. Hierbei scheiden sich Krystalle im Aether aus, die man mit Aether wäscht (KAYSER, *B.* 17, 2233). — Prismen. Schmelzp.: 75°. Schmeckt bitter. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist, weniger leicht in $CHCl_3$, wenig in Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Erden oder Säuren, in Glykose und Safranol. $C_{38}H_{66}O_{17} + H_2O = 2C_{10}H_{16} + 3C_6H_{12}O_6$.

81. Prophetin $C_{23}H_{36}O_7$. *V.* In Cucumis Prophetarum *L.* (WALZ, *J.* 1859, 566). — Harz. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Glykose und Propheretin (Propheteïn). $2C_{23}H_{36}O_7 = C_6H_{12}O_6 + 2C_{20}H_{30}O_4$.

82. Pyosin $C_{57}H_{110}N_2O_{15}$ und **Pyogenin** $C_{65}H_{128}N_2O_{19}$ werden erhalten, wenn man Eiter (aus pleuritischen Ergüssen) mit Alkohol fällt, den Niederschlag mit viel Alkohol auskocht und die sich aus dem Alkohol ausscheidenden Antheile mit Holzgeist und Aetzbaryt behandelt, wie bei Cerebrin (KOSSEL, FREYTAG, *H.* 17, 453).

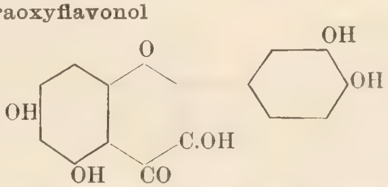
Pyosin ist in Alkohol schwerer löslich als Pyogenin und bildet ein feines Pulver, das bei 238° schmilzt. — Das Pyogenin schmilzt bei 221—222°.

83. Quercitrin $C_{21}H_{22}O_{12} + 2H_2O$. *V.* In der Quercitronrinde (die von der Oberhaut befreite Rinde von Quercus tinctoria) (CHEVREUL; BOLLEY, A. 37, 101). In den Blättern der Rosskastanie (ROCHLEDER, *J.* 1859, 522). Im Hopfen (WAGNER, *J.* 1859, 585). In den Blättern von Fraxinus excelsior (GINTL, *J.* 1868, 801). Im Thee (siehe Quercetin). — *D.* Die zerkleinerte Quercitronrinde wird 6 Stunden lang mit 5—6 Thln. Alkohol (von 85%) gekocht, der Auszug auf die Hälfte abdestillirt, dann mit alkoholischer (nicht überschüssiger) Bleiacetatlösung, unter Zusatz von wenig Essigsäure, gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und dann zur Trockne verdampft. Den Rückstand löst man in Alkohol, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag vier- bis fünfmal aus siedendem

Wasser um. Dem zuerst ausgefällten Bleiniederschlage wird beigemengtes Quercitrinsalz durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen (LIEBERMANN, HAMBURGER, *B.* 12, 1179). — Darstellung nach HERZIG, *M.* 6, 877; siehe auch Quercetin. — Hellgelbe, silberglänzende Nädelchen oder sehr gestreckte Blättchen. Hält, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum, $3H_2O$, bei 100° $1H_2O$ (HLASIWETZ, *A.* 112, 109). Der letzte Rest von Wasser entweicht nur bei längerem Erhitzen auf 125—130°. Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 168° (ZWENGER, DRONKE, *A. Spl.* 1, 267). Löslich in 400 Thln. (BOLLEY), in 425 Thln. (RIGAUD, *A.* 90, 287) Alkohol, in 143,3 Thln. kochendem Wasser (STEIN, *J.* 1862, 499), in 2485 Thln. kaltem Wasser (STEIN); löslich in 23,3 Thln. kaltem und in 3,9 Thln. kochendem, absolutem Alkohol (STEIN). Löslich in 280 Thln. kochendem Wasser, in 3,5 Thln. kochendem, absolutem Alkohol, in 125 Thln. gewöhnlichem Aether (SCHUNCK, *Soc.* 53, 264). Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelgelbe Färbung. Wird von Bleizucker und Bleiessig ziemlich vollständig gefällt; die gelben Niederschläge lösen sich leicht in Essigsäure. Reducirt leicht Silberlösung, aber nur sehr schwer FEHLING'sche Lösung. Liefert mit HNO_3 Oxalsäure. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in Quercetin und Isodulcit. $C_{21}H_{22}O_{12} + H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + C_6H_{14}O_6$. Emulsin ist ohne Wirkung. Färbt Thonerdebeizen hellgelb. — $K.C_{21}H_{21}O_{12}$. Wird als gelber Niederschlag erhalten beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Aetzkali und Quercitrin (LIEBERMANN, HAMBURGER).

Dibromquercitrin $C_{21}H_{20}Br_2O_{12}$. *D.* Aus Quercitrin und überschüssigem Brom, bei Gegenwart von Essigsäure (LIEBERMANN, HAMBURGER). — Hellgelbe, krystallinische Masse. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, in Isodulcit und Dibromquercetin.

Quercetin, 1, 3, 3[1], 4[1]-Tetraoxyflavonol

$C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O =$  $+ 2H_2O$.

V. In den Blüthen der Rosskastanie (ROCHLEDER, *J.* 1859, 523). In den Gelbbeeren (BOLLEY, *A.* 115, 54). In den Beeren des Sanddorns (Hippophaë rhamnoïdes) (BOLLEY, *J.* 1861, 709). In den grünen Theilen von Calluna vulgaris *Sal.* (ROCHLEDER, *J.* 1866, 654). In der Stammrinde des Apfelbaumes (ROCHLEDER, *J.* 1867, 731). In den Theeblättern (wahrscheinlich als Quercitrin) (HLASIWETZ, MALIN, *J.* 1867, 732). Im Katechu (LOEWE, *Fr.* 12, 127). In den äufseren Zwiebelschalen (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 69, 1295). — *B.* Quercitrin zerfällt, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, in Isodulcit und Quercetin (RIGAUD, *A.* 90, 289). Auch Robinin und Rutin zerfallen, bei gleicher Behandlung, in Quercetin und Zuckerarten (ZWENGER, DRONKE, *A.* 123, 153; *A. Spl.* 1, 261). — *D.* Man wäscht zerkleinerte Quercitronrinde mit Kochsalzlösung, zieht dann mit verd. NH_3, in der Kälte, aus und neutralisirt den Auszug mit verd. H_2SO_4. Die abfiltrirte Lösung wird mit verd. H_2SO_4 angesäuert, gekocht und das gefällte Quercetin, noch warm, abfiltrirt (PERKIN, *Soc.* 67, 646). — Citronengelbes Krystallpulver. Wenig löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem; löslich in 18,2 Thln. kochendem und in 229,2 Thln. kaltem, absolutem Alkohol (STEIN, *J.* 1862, 499); viel schwerer löslich in Aether; sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien. Hält $3H_2O$, die bei 130° entweichen (HERZIG, *M.* 5, 73). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, unzersetzt oberhalb 250°; sublimirt zum Theil unzersetzt. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die beim Erwärmen dunkelroth wird, und mit Bleizucker eine ziegelrothe Fällung. Reducirt Silberlösung sehr leicht, schon in der Kälte, und FEHLING'sche Lösung beim Erhitzen. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, zunächst in Phloroglucin und Quercetinsäure $C_{15}H_{10}O_7$. Bei weiterer Einwirkung des Kali entstehen Quercimerinsäure $C_8H_6O_5$ und Paradatiscetin, und schliefslich, beim Schmelzen bis zu starker Wasserstoffentwickelung Protokatechusäure und Phloroglucin (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 560). Auch beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung oder beim Stehen mit wässriger Kalilösung an der Luft werden Protokatechusäure und Phloroglucin gebildet (HERZIG, *M.* 6, 872). Mit $KClO_3$ und verd. HCl entsteht Protokatechusäure. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Quercetin werden Phloroglucin und zwei Körper $C_7H_8O_3$ und $C_{13}H_{12}O_5$ gebildet; bei der Einwirkung, auf eine, mit HCl angesäuerte, Lösung ein rother Körper, der leicht wieder in Quercetin zurückverwandelt werden kann (HLASIWETZ, PFAUNDLER; vgl. STEIN, *J.* 1862, 500). Färbt Thonerdebeizen gelb, Eisen-

beizen grau bis schwarz. — $Na.C_{15}H_9O_7$ (HLASIWETZ, PFAUNDLER; LIEBERMANN, HAMBURGER). — $K.C_{15}H_9O_7$ (H., PF.). — $Zn(C_{15}H_9O_7)_2$ (H., P.).

Verbindungen mit Säuren: PERKIN, PATE, *Soc.* 67, 647. — $C_{15}H_{10}O_7.HCl$ (PERKIN, *Soc.* 69, 1441). — $C_{15}H_{10}O_7.HBr$ (bei 100°). Glänzende, orangegelbe Nadeln, erhalten durch Zusatz von rauch. HBr in ein Gemisch aus Quercetin und Eisessig. Wird durch Wasser zersetzt. Schwer löslich in Essigsäure. — $C_{15}H_{10}O_7.H_2SO_4$ (bei 100°). — *D.* Wie das Hydrobromid. — Orangefarbene, haarfeine Nadeln. Wird, durch Wasser, quantitativ in H_2SO_4 und Quercetin zerlegt. Schwer löslich in kochender Essigsäure.

Rhamnetin, Quercetinmethyläther $C_{16}H_{12}O_7 = C_{15}H_9O_6.OCH_3$. *D.* Man erhitzt 1—2 Stunden lang eine Lösung von 100 g Xanthorhamnin in 700 g H_2O mit einem Gemisch aus 30 g H_2SO_4 und 60 g H_2O (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 313). — Intensiv citronengelbes Pulver, krystallisirt am besten aus Phenol, in welchem es in der Wärme reichlich löslich ist. Spurenweise löslich in kochendem Wasser, sehr wenig löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Erwärmen, Silberlösung sofort schon in der Kälte. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung; Bleiacetat bewirkt darin eine orangefarbene, Kalk- und Barytwasser rothbraune Fällungen. Wird von HJ in CH_3J und Quercetin zerlegt (HERZIG, *M.* 9, 560). Liefert, beim Behandeln mit Natriumamalgam oder beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin und Protokatechusäure (SMORAWSKI, *B.* 12, 1595). Verbindet sich mit H_2SO_4, aber nicht mit HCl oder HBr. Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge glänzend canariengelb und mit Eisensalz gebeizte Zeuge schwarz. — $C_{16}H_{12}O_7.H_2SO_4$. Orangefarbene, prismatische Nadeln, erhalten durch Eintragen von überschüssiger Schwefelsäure in ein kochendes Gemisch aus Rhamnetin und Eisessig (PERKIN, PATE, *Soc.* 67, 651). Zerfällt, schon an feuchter Luft, in seine Komponenten.

Tripropionylrhamnetin (?). Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—162° (L., H., *A.* 196, 321).

Tribenzoylrhamnetin (?). *D.* Aus Rhamnetin und Benzoësäureanhydrid bei 150° (L., H.). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210—212°.

Rhamnetinquercetin. *V.* Findet sich in den Kreuzbeeren und kann auch künstlich dargestellt werden (HERZIG, *M.* 10, 561). — Amorph. Unlöslich in kaltem Alkohol. — Das **Acetylderivat** schmilzt bei 169—171° und das **Aethylacetylderivat** bei 141—142°.

Dimethyläther, Rhamnazin $C_{17}H_{14}O_7 = C_{15}H_8O_5(OCH_3)_2$. *V.* Findet sich, als Glykosid, in den Gelbbeeren (PERKIN, GELDARD, *Soc.* 67, 499). Fällt aus beim Erwärmen des kaltbereiteten wässrigen Extraktes der Gelbbeeren auf 35°. Findet sich im rohen Rhamnetin und wird diesem, durch Kochen mit (10 Thln.) Toluol, entzogen. — Gelbe Nadeln (aus Toluol). Krystallisirt (aus Eisessig) mit 1 Mol. Essigsäure, in gelben Nadeln. Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 214—215°. Mäfsig löslich in kochendem Toluol und Essigsäure, sehr schwer in Alkohol. Löslich in Alkalien. Liefert, mit Brom, ein Dibromderivat. Wird von HJ in 2 Mol. CH_3J und Quercetin gespalten. — $C_{17}H_{14}O_7.H_2SO_4$. Scharlachfarbene Nadeln. Sehr unbeständig; wird, schon durch Kochen mit Essigsäure, in seine Komponenten gespalten (PERKIN, PATE, *Soc.* 67, 651).

Triacetylderivat $C_{23}H_{20}O_{10} = (C_2H_3O_2)_3.C_{15}H_5O_2(OCH_3)_2$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 1 g des Dimethyläthers mit 1,5 g Natriumacetat und 3 g Essigsäureanhydrid (P., G., *Soc.* 67, 498). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°.

Tribenzoylderivat $C_{38}H_{26}O_{10} = (C_7H_5O_2)_3.C_{15}H_5O_2(OCH_3)_2$. Nädelchen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 204—205°. Sehr schwer löslich in Essigsäure (P., G.).

Tetramethyläther $C_{19}H_{18}O_7 = C_{15}H_6O_3(OCH_3)_4$. *B.* Aus Quercetin, Kali, Holzgeist und Methyljodid (HERZIG, *M.* 5, 83). Aus Xanthorhamnin mit methylschwefelsaurem Kalium und Holzgeist bei 120° (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 317; HERZIG, *M.* 6, 889). Entsteht auch aus Rhamnetin, KOH und CH_3J (HERZIG, *M.* 9, 552). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, Dimethylätherprotokatechusäure.

Tetraäthyläther $C_{23}H_{26}O_7 = C_{15}H_6O_3(OC_2H_5)_4$. *B.* 12 g Quercetin, 300 ccm absol. Alkohol, 8 g KOH werden mit genügend C_2H_5J 4—5 Stunden lang gekocht, dann giebt man, innerhalb der nächsten 4—5 Stunden, noch 4 g KOH und die theoretische Menge C_2H_5J hinzu (HERZIG, *M.* 5, 76; 9, 541). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 120—122°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

Tetramethylätheracetat $C_{21}H_{20}O_8 = C_2H_3O_2.C_{15}H_5O_2(OCH_3)_4$. *B.* Bei 3—4stündigem Kochen von Quercetintetramethyläther mit 8—10 Thln. Essigsäureanhydrid und

etwas Natriumacetat (HERZIG, *M.* 5, 86; 9, 540). — Silberglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167—169°. Schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol.

Tetraäthylätheracetat. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151—153° (HERZIG, *M.* 9, 542). Nicht leicht löslich in kaltem, absolutem Alkohol.

Pentacetylquercetin $C_{25}H_{20}O_{12} = C_{15}H_5O_7(C_2H_3O)_5$. *D.* Durch Kochen von Quercetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, HAMBURGER; HERZIG, *M.* 5, 88; LIEBERMANN, *B.* 17, 1682; SCHUNCK, *Soc.* 67, 31). Durch Kochen von Rhamnetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 319; HERZIG, *M.* 6, 890). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189—191° (HERZIG).

Triphenylcarbamidquercetin $C_{36}H_{25}N_3O_{10} = (OH)_2.C_{15}H_5O_2(O.CO.NH.C_6H_5)_3$. *B.* Aus Quercetin und Phenylcarbonimid bei 160° (TESMER, *B.* 18, 2609). — Amorph. Unlöslich. Schmelzp.: 200—205°.

Amid. *B.* Durch Erhitzen von Quercetin mit NH_3 auf 145—150°, oder besser durch zweimonatliches Stehenlassen in der Kälte (SCHÜTZENBERGER, PARAF, *J.* 1862, 500). — Braun, amorph. Wenig löslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether, NH_3 und HCl.

Dibromquercetin $C_{15}H_8Br_2O_7$. *B.* Durch Zutröpfeln von (2 Mol.) Brom zu (1 Mol.), mit Eisessig angeschlämmtem, Quercetin (LIEBERMANN, *B.* 17, 1683; HERZIG, *M.* 6, 866). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 233—235° (HERZIG, *M.* 15, 685). Schwer löslich in absolutem Alkohol (Unterschied von Quercetin). Giebt an verdünnte Kalilauge alles Brom als HBr ab. Liefert mit Brom Tribromphloroglucin.

Dibromqueretindimethyläther $C_{17}H_{12}Br_2O_7$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von Queretindimethyläther mit (2 Mol.) Brom und CS_2 (P., G., *Soc.* 67, 499). — Seideglänzende, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol und Essigsäure.

Dibromquercetinteträthyläther $C_{23}H_{24}Br_2O_7 = C_{15}H_4Br_2O_3(OC_2H_5)_4$. *B.* Aus (1 Mol.) Quercetinteträthyläther, gelöst in Eisessig, und Brom, in der Kälte (HERZIG, *M.* 15, 685). — Feine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 169—173°. Wird beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen.

Acetat $C_{25}H_{26}Br_2O_8 = C_2H_3O_2.C_{15}H_3Br_2O_2(OC_2H_5)_4$. *B.* Bei einstündigem Kochen des Dibromäthers $C_{23}H_{24}Br_2O_7$ (1 Thl.) mit (1 Thl.) $ZnCl_2$ und (10 Thln.) Essigsäureanhydrid (HERZIG, *M.* 16, 317). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—157°.

Pentacetyldibromquercetin $C_{25}H_{18}Br_2O_{12} = C_{15}H_3Br_2O_2(C_2H_3O_2)_5$. *B.* Aus Dibromquercetin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, *B.* 17, 1683; HERZIG, *M.* 6, 867). — Krystallisirt schwer.

Tribromrhamnetin $C_{16}H_9Br_3O_7 = C_{15}H_6Br_3O_6.OCH_3$. *D.* Man übergiefst 10 Thle. in Eisessig vertheiltes Rhamnetin, unter Abkühlen, mit 14 Thln. Brom (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 321). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Benzol, leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig.

Triacetyltribromrhamnetin (?). Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 211 bis 212° (L., H., *A.* 196, 322). Leicht löslich in kochendem Alkohol.

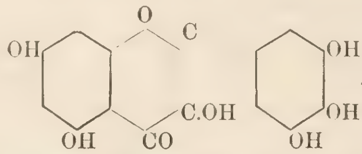
Tribromquercetinpentacetat $C_{25}H_{17}Br_3O_{12} = C_{15}H_2Br_3O_2(C_2H_3O_2)_5$. *B.* Man behandelt eine Eisessiglösung von Quercetin mit überschussigem Brom (oder auch Quercetin mit trockenem Brom), zersetzt das Rohprodukt durch H_2SO_4 und führt das freie Pentabromquercetin in das Acetylderivat über (HERZIG, *M.* 6, 870). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 251—253°. Sehr schwer löslich in Eisessig.

Reduktionsprodukte des Quercetins (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 561). *D.* Man erhitzt eine Lösung von 1 Thl. Quercetin in verdünnter Natronlauge so lange mit 20 Thln. Natriumamalgam (mit 3—4% Natrium), bis die Flüssigkeit hellbräunlichgelb geworden ist, säuert dann mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt, wobei Phloroglucin in Lösung bleibt. Den Niederschlag zerlegt man durch H_2S, in siedendem Wasser, und verdunstet die Lösung im Vakuum; es krystallisirt zunächst der Körper $C_{13}H_{12}O_5$ aus.

1. **Verbindung** $C_{18}H_{12}O_5$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reagirt schwach sauer. Färbt sich, in alkoholischer Lösung, mit Eisenchlorid dunkelviolettroth. Zerfällt, bei weiterer Behandlung mit Natriumamalgam, in Phloroglucin und den Körper $C_7H_8O_3$ (?). — $Pb_3(C_{18}H_9O_5)_2$.

2. **Verbindung** $C_7H_8O_3$. Körnige Krystalle. Schmelzp.: 130°. Reagirt schwach sauer. Reducirt Silber- und FEHLING'sche Lösung. Färbt sich, in wässriger Lösung, mit einem Tropfen Aetzkali dunkelgelbroth, mit Eisenchlorid grün, und dann mit Soda purpurviolett. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure.

Paradatiscetin $C_{15}H_{10}O_6$. *B.* Beim Schmelzen von Quercetin mit Kali (HLASIWETZ, *A.* 112, 102). Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag nach einiger Zeit abfiltrirt, in Alkohol gelöst und mit Bleizucker gefällt. Das alkoholische Filtrat wird durch H_2S entbleit, $^2/_3$ vom Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 563). — Gelbliche Nadeln. Leicht löslich, mit saurer Reaktion, in verdünntem Weingeist, schwieriger in Aether, kaum in Wasser, Die alkoholische Lösung färbt sich durch Eisenchlorid violett, durch Kali gelb und an der Luft grün. Reducirt in der Wärme Silber- und FEHLING'sche Lösung. Zerlegt beim Kochen kohlensaure Salze. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin, aber keine Protokatechusäure. — $Sr(C_{15}H_{11}O_7)_2$ (bei 100°) und $Ba(C_{15}H_{11}O_7)_2$ (bei 100°) krystallisiren in langen Nadeln.

Myricetin, Oxyquercetin $C_{15}H_{10}O_8$ = . *V.* In der Rinde von Myrica nagi (M. sapida u. A.) (Indien) (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 69, 1287). Man kocht die zerkleinerte Rinde (1 kg) zweimal mit je 10 l Wasser 6 Stunden lang, fällt aus den vereinigten Filtraten durch 60 g Bleizucker zunächst Gerbstoffe und dann, durch mehr Bleiacetat, das Myricetin. Der Niederschlag wird durch verd. H_2SO_4 zerlegt und das freie Myricetin in Aether aufgenommen. Im sicilischen Sumach (den getrockneten Blättern von Rhus coriaria) (PERKIN, ALLEN, *Soc.* 69, 1299). — Hellgelbe, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°, unter Zersetzung. Unlöslich in $CHCl_3$ und Essigsäure, sehr schwer löslich in kochendem Wasser. Die Lösung in verd. Kalilauge ist grün und wird, an der Luft, bald violettroth. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ braunschwarz gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Gallussäure und Phloroglucin. Brom erzeugt ein Tetrabromderivat. Verbindet sich mit Mineralsäuren. — Färbt gebeizte Zeuge wie Quercetin und Fisetin. — $C_{15}H_{10}O_8.HBr$. Orangerothe Nadeln. Wird, durch Wasser, in seine Komponenten zerlegt. — $C_{15}H_{10}O_8.H_2SO_4$. Glänzende, orangegelbe Nadeln. Wird durch Wasser gespalten.

Tetrabrommyricetin $C_{15}H_6Br_4O_8$. *B.* Aus Myricetin, vertheilt in CS_2, und (4 Mol.) Brom, in der Wärme (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 69, 1293). — Braunrothe, prismatische Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei 235—240°, unter Zersetzung. Leicht löslich in Essigsäure. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ tiefblau gefärbt.

Hexacetylmyricetin $C_{27}H_{22}O_{14} = C_{15}H_4O_2(OC_2H_3O)_6$. *B.* Bei einstündigem Kochen von 1 Thl. Myricetin mit 1 Thl. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid (P., H., *Soc.* 69, 1291). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203—204°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Hexabenzoylmyricetin $C_{57}H_{34}O_{14} = C_{15}H_4O_2(O.C_7H_5O)_6$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 165° von Myricetin mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid (P., H.). — Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol.

84. Rhinanthin $C_{29}H_{52}O_{20}$. *V.* In den Samen von Alectorolophus hirsutus (Rhinanthus buccalis *Wallr.*) (LUDWIG, *J.* 1870, 876). — Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt, beim Erwärmen mit Alkohol und HCl, eine blaugrüne Lösung. Zerfällt, bei der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren, in Zucker und braunes, amorphes Rhinanthogenin.

85. Robinin $C_{25}H_{30}O_{16} + 5^1/_2H_2O$ (?). *V.* In den Blüthen von Robinia pseudacacia (ZWENGER, DRONKE, *A. Spl.* 1, 257). — *D.* Die frischen Blüthen werden mit Wasser ausgekocht, die wässrigen Auszüge zum Syrup verdunstet und dann mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol wird abdestillirt und das auskrystallisirte Robinin, nach dem Waschen mit kaltem Weingeist, in Wasser gelöst und die Lösung durch Fällen mit Bleizucker von fremden Beimengungen befreit. — Gelbliche, sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 195°. Verliert bei 100° alles Krystallwasser. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem Wasser, unlöslich in Aether. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Reducirt leicht FEHLING'sche Lösung, aber nur sehr langsam Silberlösung. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Oxalsäure und Pikrinsäure. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung. Wird nur durch Bleiessig gefällt, nicht

durch Bleizucker (Unterschied von Quercitrin). Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, sehr leicht in Quercetin und einen krystallisirten Zucker (Isodulcit?). Emulsin wirkt nicht ein.

86. Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14} = OH.C_{14}H_6O_2.O.C_{12}H_{14}O_8(OH)_7$. *V.* In der Krappwurzel (von Rubia tinctorum) (ROCHLEDER, *A.* 80, 324; SCHUNCK, *A.* 66, 176; *J.* 1855, 666; LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 2241). In der Wurzel von Oldenlandia umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* 63, 1180). — *D.* Die Krappwurzel wird mit Wasser ausgezogen, der wässrige Auszug erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der zweite Niederschlag enthält die Ruberythrinsäure. Er wird mit H_2S zerlegt, das Schwefelblei mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol auf $^1/_3$ abdestillirt und der Rückstand mit Wasser und etwas Baryt versetzt. Es fällt zunächst ein weifser Niederschlag aus und dann durch mehr Baryt ruberythrinsaures Baryum, das man in verdünnter Essigsäure löst. Die essigsaure Lösung wird nahezu mit NH_3 neutralisirt und dann mit Bleiessig gefällt (ROCHLEDER). — Gelbe, seideglänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 258—260° (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 2242). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Viel schwerer löslich in absolutem Alkohol und Aether, fast unlöslich in Benzol. Löslich in Alkalien mit dunkelrother Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in Alizarin und Glykose. $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6$ (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 296; LIEBERMANN, BERGAMI). Färbt nicht gebeizte Zeuge. — $K.C_{26}H_{27}O_{14}$ (SCHUNCK). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (S.). — $Pb_4.C_{26}H_{20}O_{14} + 2H_2O$ (?). Zinnoberrother, pulveriger Niederschlag (ROCHLEDER).

Oktacetylderivat $C_{42}H_{44}O_{22} = C_{26}H_{20}O_6(C_2H_3O_2)_8$. *B.* Aus Ruberythrinsäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 2244). — Hellgelbe Nadeln (aus eisessighaltendem Alkohol). Schmelzp.: 230°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in (heifsem) Alkohol.

Hexabenzoylderivat $C_{68}H_{52}O_{20} = C_{26}H_{22}O_{14}(C_7H_5O)_6$. *B.* Aus Ruberythrinsäure, Benzoylchlorid und Natronlauge (1 Thl. NaOH, 15 Thln. H_2O) (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* 65, 187).

Heptabenzoylderivat $C_{75}H_{56}O_{21} = C_{26}H_{21}O_{14}(C_7H_5O)_7$. *B.* Aus Ruberythrinsäure, Benzoylchlorid und Natronlauge (1 Thl. NaOH, 8 Thle. H_2O) SCH., M.). — Amorph.

Wie das Alizarin, so ist auch das Purpurin in der Krappwurzel als Glykosid enthalten. Das Purpuringlykosid ist aber weit unbeständiger als Ruberythrinsäure und zerfällt bereits beim Erwärmen mit schwefliger Säure auf 50—60°, während Ruberythrinsäure von dieser Säure erst bei 100° gespalten wird (E. KOPP, *J.* 1861, 938).

87. Rubiadinglykosid $C_{21}H_{20}O_9 = OH.CH_2.CH(OH).\overline{CH.CH(OH).CH(OH).CH}.O.C_6H_2(OH)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_3.CH_3$ (O-Brücke zwischen den beiden CH). *V.* In der Krappwurzel (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* 63, 969). — *D.* Man kocht Krappwurzel mit Wasser aus, fällt die Lösung durch überschüssigen Bleizucker und das Filtrat davon durch NH_3. Diesen zweiten Niederschlag zerlegt man durch verd. H_2SO_4, entfernt die freie Schwefelsäure durch $BaCO_3$ und fällt die eingeengte Lösung durch Aetzbaryt. Das Barytsalz zerlegt man durch verd. HCl. — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 270°, unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Unlöslich in K_2CO_3 und in Kalkwasser. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Säuren, in Glykose und Rubiadin. — $Ba(C_{21}H_{19}O_9)_2$. Rother Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Pentaacetylderivat $C_{31}H_{30}O_{14} = C_{21}H_{15}O_9(C_2H_3O)_5$. Gelb. Schmelzpunkt: 237° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI).

88. Rutin $C_{27}H_{32}O_{16} + 2H_2O$. *V.* In der Gartenraute (Ruta graveolens) (WEISS, *Berz. Jahresb.* 23, 513; BORNTRAEGER, *A.* 53, 385; P. FOERSTER, *B.* 15, 217). In den Kappern (HLASIWETZ, ROCHLEDER, *A.* 82, 197; FOERSTER). In vielen Blumen, z. B. Rosen (FILHOL, *J.* 1863, 594). In den Blättern des Buchweizens (SCHUNCK, *J.* 1859, 527; *Soc.* 53, 264). In den chinesischen Gelbbeeren (den getrockneten, unentwickelten Blüthenknospen von Sophora japonica *L.* — Nordchina) (STEIN, *J. pr.* 58, 399; 85, 351; 88, 280; SPIESS, SOSTMANN, *J.* 1865, 587; P. FÖRSTER, *B.* 15, 216; SCHUNCK, *Soc.* 67, 31; vgl. PLUGGE, *B.* 27 [2] 884). — *D.* Die getrocknete Gartenraute wird mit Essig ausgekocht, die Lösung eingedampft und stehen gelassen. Das auskrystallisirte Rutin löst man in Alkohol, fällt die Lösung mit Bleizucker und etwas Essigsäure, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdampft. Das Rutin wird mit Aether gewaschen und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Aus Kappern wird eine sehr schwankende Ausbeute an Rutin erhalten (ZWENGER,

Dronke, *A.* 123, 145). — Hellgelbe, schwach seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 100° $^1/_2 H_2O$ und bei 150—160° noch $2 H_2O$. Schmilzt oberhalb 190°. Löslich in 10,94 Thln. kaltem und in 185 Thln. kochendem Wasser; in 358,9 Thln. kaltem und 14,4 Thln. siedendem Alkohol. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löslich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung, aber sehr leicht Silberlösung. Wird in alkoholischer Lösung von Bleizucker gefällt, in wässriger Lösung entsteht nur mit überschüssigem Bleiacetat ein orangegelber Niederschlag. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Quercetin und Rhamnose. $C_{27}H_{32}O_{16} + 3H_2O = C_{15}H_{10}O_4 + 2C_6H_{14}O_6$. Wird von Emulsin nicht angegriffen. — $Pb_2.C_{27}H_{28}O_{16}$. Orangegelber Niederschlag (Borntraeger; Hlasiwetz, Rochleder).

89. Salicin $C_{13}H_{18}O_7 = (OH)_4.C_6H_7.O_2.C_6H_4.CH_2.OH$. *V.* In den Weidenrinden (Leroux, *Berz. Jahresb.* 11, 283), besonders in Salix Helix, S. pentandra, S. praecox. In den Blüthenknospen der Spiraea ulmaria (Buchner, *A.* 88, 224) (die Blüthen enthalten Salicylaldehyd). In der Rinde und den Blättern von Pappelarten (Tischhauser, *A.* 7, 280). Im Castoreum (Wöhler, *A.* 67, 360). — *B.* Beim Behandeln von Helicin mit Natriumamalgam (Lisenko, *J.* 1864, 588). — *D.* Man kocht 3 Thle. Weidenrinde dreimal mit Wasser aus, verdampft das Dekokt, bis es 9 Thle. beträgt, giebt dann 1 Thl. Bleiglätte hinzu, digerirt 24 Stunden lang, filtrirt und verdampft zum Syrup (Duflos, *A.* 8, 200). — Nadeln, Blättchen oder Prismen; rhombische Krystalle (Schabus, *J.* 1854, 628). Schmelzp.: 198° (O. Schmidt, *Gm.* 7, 860); 201° (Schiff, *B.* 14, 304). Spec. Gew. = 1,426 bis 1,434 bei 26° (Piria, *A.* 96, 378). 100 Thle. Wasser von 11,5° lösen 3,34 Thle. (Piria). 1 Thl. löst sich bei 0° in 34,74 Thln.; bei 11° in 29,4 Thln.; bei 15° in 28,1 Thln.; bei 56° in 9,01 Thln.; bei 75° in 3,82 Thln.; bei 95° in 1,17 Thln. Wasser (Dott, *J.* 1886, 1785). Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt bei 230—240° zum Thl. in Glykosan und Saliretin. Linksdrehend; für eine wässrige Lösung, die p-Gramme Salicin in 100 ccm Lösung enthält, ist $[\alpha]_j = -(65,17° - 0,63.p)$ (Hesse, *A.* 176, 116). Für eine 5 procentige, wässrige Lösung ist bei 20° $[\alpha]_D = -62,56°$ (Wegscheider, *B.* 18, 1600). Für die Lösung in Alkohol (von 50 %) ist $[\alpha]_D = -(50,30° + 0,050\,26.q)$, worin q = dem Procentgehalt an Alkohol ist (Sorokin, *J. pr.* [2] 37, 331). Schmeckt sehr bitter. Färbt sich mit Vitriolöl purpurroth und löst sich mit gleicher Farbe darin auf. Zerfällt, durch Emulsin (Piria, *A.* 56, 36) oder durch Speichel (Staedeler, *J.* 1857, 559), in Glykose und Saligenin. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Glykose und Saliretin. Liefert, beim Behandeln mit Chromsäuregemisch, CO_2, Ameisensäure und Salicylaldehyd. Mit verdünnter Salpetersäure entstehen Helicoïdin und Helicin, mit koncentrirter Salpetersäure erhält man Nitrosalicylsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure (Piria). Zersetzt sich, beim Kochen mit Natronlauge, unter Abscheidung von Saliretin; beim Schmelzen mit Kali erhält man Salicylsäure und dann Phenol. Chlor wirkt substituirend.

Salicin wird in der Medicin verwendet. Innerlich eingenommen, geht es zum Theil unverändert in den Harn über, zum Theil wird es darin als Saligenin, Salicylaldehyd und Salicylsäure abgeschieden (Laveran, Millon, *A.* 52, 435; Ranke, *J.* 1852, 711). — $Na.C_{13}H_{17}O_7$. Weiße Masse, wird durch Vermischen von Salicin mit Natriumäthylat erhalten (Perkin, *J.* 1868, 484). — $Pb_2.C_{13}H_{14}O_7$. Wird durch Fällen von Salicin mit Bleiessig erhalten (Piria, *A.* 30, 176). — Pulver, löslich in Kali und Essigsäure.

Teträthyläthersalicin (?) $C_{13}H_{14}(C_2H_5)_4O_7$. *B.* Aus Salicinblei und Aethyljodid (Moitessier, *J.* 1866, 676). — Gelbe, terpentinartige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser (Schiff, *A.* 154, 14).

Tetracetylsalicin $C_{21}H_{26}O_{11} = C_{13}H_{14}(C_2H_3O)_4O_7$. *D.* Aus Salicin und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (Schiff; vgl. Moitessier). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, wenig in Aether und kaltem Alkohol, sehr leicht in kochendem Alkohol. Vitriolöl erzeugt eine blassrothe Färbung.

Benzoylsalicin, Populin $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O = C_{13}H_{17}(C_7H_5O)O_7 + 2H_2O$. *V.* In der Rinde und den Blättern von Populus tremula (Braconnot, *Berz. Jahresb.* 11, 286); in den Pappelknospen (Piccard, *B.* 6, 890; vgl. Hallwachs, *A.* 101, 372). — *B.* Beim Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäureanhydrid; daneben entstehen Di- und Tetrabenzoylsalicin (Schiff, *A.* 154, 5). — *D.* Man kocht das Laub der Zitterpappel mit Wasser aus, fällt das Dekokt mit Bleizucker, filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S und dampft ein (Braconnot). — Aeußerst feine Krystallnadeln. 1 Thl. wasserfreies Populin löst sich in 1896 Thln. Wasser bei 9° (Piria, *A.* 96, 376); in 2420 Thln. Wasser bei 15° und in 42 Thln. bei 100° (Schiff). Linksdrehend (Biot, Pasteur, *J.* 1852, 179). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 180° (Piria). Schmeckt süßlich, lakritzähnlich. Vitriolöl färbt das Populin amaranthroth. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt-

wasser oder Kalkmilch, in Salicin und Benzoësäure. Wird von Emulsin nicht angegriffen, aber mit faulem Käse und Kreide längere Zeit in Berührung, entstehen Glykose, Saligenin und Calciumlaktat (Piria). Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Benzoësäure, Saliretin und Glykose (O. Schmidt, *A.* 119, 92; Lippmann, *B.* 12, 1648). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr auf 100°, werden Salicin, Benzamid und Benzoësäureäthylester gebildet (Piria). Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,3 oxydirt zu Benzoylhelicin, mit starker Säure entstehen Nitrobenzoësäure und Oxalsäure. Mit Chromsäuregemisch entsteht Salicylaldehyd. Populin löst sich in koncentrirten Säuren und Alkalien; es wird durch Metallsalze nicht gefällt.

Dibenzoylsalicin $C_{27}H_{26}O_9 = C_{13}H_{16}(C_7H_5O)_2O_7$. *B.* Entsteht, neben Mono- und Tetrabenzoylsalicin, beim Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäureanhydrid (Schiff, *A.* 154, 5). Das Produkt kocht man mit Wasser aus und behandelt das Ungelöste mit Aether, der das Tetrabenzoylsalicin leichter auflöst. — Kaum krystallinische, flockige Masse. Kaum löslich in Wasser, schwer in Aether. Schmeckt nicht bitter. Giebt mit Vitriolöl eine schwache, rothe Färbung.

Tetrabenzoylsalicin $C_{41}H_{34}O_{11} = C_{13}H_{14}(C_7H_5O)_4O_7$. Seideglänzende, amorphe, schellackähnliche Masse (Schiff). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich nicht mit kaltem Vitriolöl.

Chlorsalicin $C_{13}H_{17}ClO_7 + 2H_2O$. *D.* Man leitet Chlor durch einen Brei von 1 Thl. Salicin und 4 Thln. Wasser (Piria, *A.* 56, 53). — Lange, seideglänzende Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt bitter. Löst sich in Vitriolöl mit röthlicher Farbe. Wird von Emulsin rasch zerlegt in Glykose und Chlorsaligenin.

Tetracetylchlorsalicin $C_{21}H_{25}ClO_{11} = C_{13}H_{13}Cl(C_2H_3O)_4O_7$. *D.* Durch Erhitzen von Chlorsalicin mit Essigsäureanhydrid (Schiff). — Prismen (aus Alkohol). Geschmacklos. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Färbt sich mit Vitriolöl strohgelb.

Dichlorsalicin $C_{13}H_{16}Cl_2O_7 + H_2O$. *D.* Durch Behandeln von, in Wasser suspendirtem, Salicin mit Chlor (Piria). — Lange, seidenartige Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, ziemlich leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Löst sich in Vitriolöl ohne Färbung. Auch mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung. Wird durch Synaptase gespalten in Glykose und Dichlorsaligenin.

Trichlorsalicin $C_{13}H_{15}Cl_3O_7 + H_2O$. *D.* Man leitet bei 80° Chlor durch, in Wasser vertheiltes, Salicin, unter gleichzeitigem Zusatz von Marmor (Piria). — Kleine, gelbliche Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, ziemlich löslich in wässrigem Alkohol. Wird von Emulsin sehr langsam angegriffen.

Bromsalicin $C_{13}H_{17}BrO_7 + 2H_2O$. *D.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von 1 Thl. Salicin in 20 Thln. H_2O (O. Schmidt, *Z.* 1865, 516). — Seideglänzende, vierseitige Prismen. Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 160°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absolutem Aether. Wird von Emulsin (schwerer als Salicin) zerlegt in Glykose und Bromsaligenin.

90. Saponin, Senegin $C_{32}H_{52}O_{17}$ oder $C_{19}H_{30}O_{10}$ (?). *V.* Findet sich in vielen Pflanzen, namentlich den Sileneen. In der gewöhnlichen Seifenwurzel (von Saponaria officinalis), in der levantinischen Seifenwurzel (von Gypsophila Struthium) (Bley, *A.* 4, 283; Bussy, *A.* 7, 169, Rochleder, Schwarz, *J.* 1853, 554). Im Samen der Kornrade (Agrostemma Githago) (Malapert; Scharling, *A.* 74, 351; Bussy, *J.* 1851, 565; Crawfurd, *J.* 1857, 530). In der Wurzel von Polygala senega (Quevenne, *Berz. Jahresb.* 17, 309; 18, 394; Bolley, *A.* 90, 211; Christophsohn, *J.* 1875, 831). — *D.* Die zerkleinerte Wurzel von Saponaria officinalis wird mit Alkohol (von 40°) ausgekocht und das beim Erkalten auskrystallisirte Saponin in wenig Wasser gelöst und mit Aetzbaryt gefällt. Man zerlegt den Niederschlag durch CO_2 und fällt aus der Lösung, durch Aetheralkohol, Saponin (Rochleder, *J.* 1862, 487). — Die Wurzel von Polygala senega wird mit einem Gemisch von 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Wasser erschöpft und der etwas verdampfte Auszug wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der in Aether unlösliche Syrup wird nun durch ein Gemisch von 3 Thln. starkem Alkohol und 1 Thl. Aether gefällt, der Niederschlag in heifsem Wasser gelöst und wieder mit Aetheralkohol gefällt (Procter, *J.* 1863, 393). — Der Samen von Agrostemma Githago hält 6,54—6,80 %, die Wurzel von Gypsophila Struthium 14,52—14,66 % und die Quillajarinde 8,51—8,83 % Saponin (Christophsohn, *J.* 1875, 832). — Man kocht Quillajarinde wiederholt mit Wasser aus, verdampft die Auszüge auf dem Wasserbade zum dicken Syrup, trocknet diesen auf Porzellanplatten und kocht endlich je 1 Thl. des trockenen Extraktes mit 50 Thln.

Alkohol (von 80 %) aus. Das aus dem Alkohol sich ausscheidende Saponin wird, durch wiederholtes Lösen in Alkohol (von 90 %), gereinigt. Es ist dann noch etwas aschenhaltig (STÜTZ, *A.* 218, 237). — Amorphes Pulver, das nur im unreinen Zustande heftig zum Niesen reizt. Bräunt sich bei 195°. In jedem Verhältniss löslich in Wasser; die verdünnte, wässrige Lösung schäumt stark wie Seifenwasser. Zusatz von Alkohol hebt das Schäumen auf. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Sapogenin und Zucker (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 632). $C_{32}H_{52}O_{17} + 3H_2O = C_{14}H_{22}O_2 + 3C_6H_{12}O_6$. Wendet man HCl an, so entsteht zunächst ein gelatinöses Zwischenprodukt, das dem Chinovin ähnelt und sich leicht in wasserhaltigem Weingeist löst. Ferner wird bei dieser Reaktion ein Körper $C_{34}H_{54}O_9$ gebildet. Wird durch Bleizucker und namentlich Bleiessig gefällt. Giebt mit Barytwasser einen Niederschlag, der sich in Wasser, aber nicht in Barytwasser löst. Verhalten gegen Natriumamalgam: ROCHLEDER, *Z.* 1867, 633. — Man benutzt die Seifenwurzel und besonders die an Saponin reichere Quillajarinde (von Quillaja Saponaria *Molin* und Q. Smegmardos *D. C.* — Peru, Chile) anstatt der Seife in der Industrie. — $2C_{19}H_{30}O_{10}.Ba(OH)_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer wässrigen Saponinlösung mit Barytwasser (STÜTZ). Wird durch CO_2 nicht ganz zersetzt, unter Bildung von $BaCO_3$.

Tetracetylsaponin $C_{32}H_{45}(C_2H_3O)_7O_{17}$ oder $C_{27}H_{38}O_{14} = C_{19}H_{26}O_{10}(C_2H_3O)_4$ (?). *D.* Durch halbstündiges Kochen von Saponin mit Essigsäureanhydrid (STÜTZ, *A.* 218, 250). — Pulver. Schmelzp.: 159—162°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Regenerirt, beim Kochen mit Barytwasser, Saponin.

Pentacetylsaponin $C_{32}H_{44}(C_2H_3O)_8O_{17}$ oder $C_{19}H_{25}O_{10}(C_2H_3O)_5$ (?). *D.* Durch zweistündiges Kochen von Saponin mit Essigsäureanhydrid (STÜTZ). — Schmelzp.: 97—100°.

Eine isomere (?) Verbindung entsteht beim Kochen von Saponin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (STÜTZ). — Schmelzp.: 142—145°.

Verbindung $C_{32}H_{40}(C_2H_3O)_{12}O_{17}$ oder $C_{19}H_{25}O_{10}(C_2H_3O)_5 + (C_2H_3O)_2O$ (?). *B.* Bei kurzem Behandeln von Saponin mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ (ST.). — Schmelzpunkt: 135—138°.

Lässt man die Wirkung des Gemenges von Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ länger (8 Min.) andauern, so entsteht eine **Verbindung** $C_{32}H_{40}(C_2H_3O)_{15}O_{20}$ oder $C_{19}H_{25}O_{10}(C_2H_3O)_5 + 2(C_2H_3O)_2O$ (?). Schmelzp.: 82—84°.

Tetrabutyrylsaponin $C_{32}H_{45}(C_4H_7O)_{12}O_{17}$ oder $C_{19}H_{26}O_{10}(C_4H_7O)_4$ (?). *D.* Durch halbstündiges Kochen von Saponin mit Buttersäureanhydrid (STÜTZ). — Schmelzpunkt: 68—72°.

Die obign Angaben über Saponin von STÜTZ beziehen sich auf ein aus Quillajarinde dargestelltes Präparat. Dem Saponin aus Saponariawurzel giebt SCHIAPARELLI (*G.* 13, 423) die Formel $C_{32}H_{54}O_{18}$. Dasselbe ist amorph, reizt zum Niesen. Es löst sich sehr leicht in Wasser und ist unlöslich in Aether, absolutem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Bei 13° lösen 100 Theile Alkohol (von 94 %) — 1,5 Thle. und 100 Thle. Alkohol von 90 % — 1,9 Thle. Saponin. Die wässrige Lösung löst unlösliche Salze (frisch gefälltes PbS, $BaCO_3$ u. s. w.). Linksdrehend; für eine 4procentige, wässrige Lösung ist $[\alpha]_D = -7,3°$. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in Saponetin $C_{40}H_{66}O_{15}$ und Glykose. $2C_{32}H_{54}O_{18} + 3H_2O = 4C_6H_{12}O_6 + C_{40}H_{66}O_{15}$. Das Saponetin ist mikrokrystallinisch, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. — $Ba_2(C_{32}H_{53}O_{18})_2(C_{32}H_{52}O_{18})$ (bei 100°). Amorph. Wird, aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol gefällt.

Sapogenin $C_{14}H_{22}O_2$. *B.* S. Saponin. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 257—260° (BARTH, HERZIG, *M.* 10, 170). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, löslch in Aether. Löst sich in verdünnter, wässriger Kalilauge und wird durch stärkere Lauge als Kaliverbindung in Flocken gefällt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, viel Essigsäure, neben etwas Buttersäure und einem mit Sapogenin isomeren, krystallisirten Körper, der bei 128° schmilzt. (Sapogenin schmilzt nicht bei dieser Temperatur) (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 632).

Senegin (?) $C_{32}H_{52}O_{17}$. Nach FUNARO (*G.* 19, 21) ist das Senegin aus der Wurzel von Polygala senega verschieden von Saponin (aus der Seifenwurzel u. s. w.). Dasselbe ist ein amorphes, gelbes Pulver, das, beim Kochen mit verd. HCl, in Glykose und Senegenin zerfällt. $C_{32}H_{52}O_{17} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{20}H_{32}O_7$. **Senegenin** $C_{20}H_{32}O_7$ ist amorph, unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn, löslich in Alkohol.

Oxysapogenin $C_{14}H_{22}O_3$. *B.* In den Blättern von Herniaria hirsuta *L.* findet sich in Glykosid, das, beim Erhitzen mit verd. HCl auf 140—150°, Oxysapogenin liefert (BARTH, HERZIG, *M.* 10, 172). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 290°. Unlöslich in Wasser.

91. Sapotin $C_{29}H_{52}O_{20}$. *V.* In den Fruchtkernen von Achras Sapota *L.* (MICHAUD, *Am.* 13, 572). Die zerkleinerten und getrockneten Kerne werden, durch Benzol, von Fett befreit und dann, nach dem Trocknen bei 100°, durch Alkohol (von 90%) ausgezogen. — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 240°. $[\alpha]_j = -32,11°$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Schmeckt sehr bitter. Zerfällt, beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser, in Saporetin und Glykose. $C_{29}H_{52}O_{20} + 2H_2O = C_{17}H_{32}O_{10} + 2C_6H_{12}O_6$. — **Saporetin** $C_{17}H_{32}O_{10}$ ist amorph, unlöslich in Wasser und Aether; sehr leicht löslich in Alkohol.

92. Scillaïn. *V.* In Urginea Scilla (JARMERSTED, *J.* 1879, 914). — Bitter schmeckendes Pulver. Schwer löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Essigäther, leicht in Alkohol. Wird beim Kochen mit HCl in Zucker und ein in Aether lösliches Harz gespalten. Wirkt auf den thierischen Organismus wie Digitalin.

93. Scopolin $C_{24}H_{30}O_{15} + 2H_2O$ oder $C_{15}H_{16}O_{10} + H_2O$ (?). *V.* In der Wurzel von Scopolia japonica (EYKMAN, *R.* 3, 177). Wird der Wurzel durch Alkohol entzogen. — Nadeln. Schmelzp.: 218°. Unlöslich in Aether und $CHCl_3$, ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem Wasser und Alkohol. Reducirt, bei Siedehitze, ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in Glykose und Äskuletinmethyläther. Die Lösung in verd. H_2SO_4 fluorescirt blau.

94. Shikimin. *V.* Im falschen Sternanis (Shikimi), den Samen von Illicium religiosum *Sieb.*) (EYKMAN, *Fr.* 21, 152). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkalien, leichter in $CHCl_3$ und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig; unlöslich in Ligroïn. Giftig.

95. Sinalbin $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$. *V.* Neben Rhodanwasserstoffsinapin, im Samen des weifsen Senfes (WILL, LAUBENHEIMER, *A.* 199, 150). — *D.* Die Senfsamen werden durch Pressen und dann durch Behandeln mit CS_2 vom fetten Oel befreit, hierauf an der Luft getrocknet und mit 3 Thln. Alkohol (von 85%) $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Man filtrirt heifs und erhält, beim Erkalten, Sinalbin, während das Sinapinsalz gelöst bleibt. Das Sinalbin wäscht man mit CS_2, löst es in wenig warmem Wasser, fällt die Lösung mit starkem Alkohol und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Kleine, glasglänzende Nadeln. Unlölich in CS_2 und Aether, fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol, löslich in 3,3 Thln. siedendem Alkohol (von 85%). Wird durch die kleinste Spur Alkali intensiv gelb gefärbt und durch HNO_3 vorübergehend blutroth. Reducirt alkalische Kupferlösung. Wird nicht gefällt durch $BaCl_2$. Liefert, beim Kochen mit Natronlauge, Na_2SO_4 und Rhodannatrium. Zerfällt, in wässriger Lösung, durch Myrosin in Glykose, schwefelsaures Sinapin $C_{16}H_{23}NO_5$ und Sinalbinsenföl C_8H_7NSO. $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16} = C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{23}NO_5.H_2SO_4 + C_8H_7NSO$. (Dieselbe Umwandlung erleidet das Sinalbin natürlich sofort, wenn man weifse Senfsamen mit Wasser anrührt). Silberlösung bewirkt in Sinalbinlösung, nach einiger Zeit, einen weifsen Niederschlag, bestehend aus den Silberverbindungen von Sinapin und p-Oxybenzylsenföl $OH.C_6H_4.CH_2.N.CS$. Zerlegt man den Niederschlag durch (Wasser und) H_2S, so erhält man ein Gemenge von Schwefel und Ag_2S, während saures schwefelsaures Sinapin und Oxyphenylessigsäurenitril in Lösung gehen. Beim Versetzen von Sinalbinlösung mit $HgCl_2$ entsteht sehr bald ein krystallinischer, weifser Niederschlag, bestehend aus zwei Quecksilberdoppelsalzen des Sinapins; in Lösung bleibt Glykose.

96. Skimmin $C_{15}H_{16}O_8$. *V.* In Skimmia japonica *Thunb.* (EYKMAN, *R.* 3, 206). Wird der Pflanze durch Alkohol entzogen. Nadeln. Schmelzp.: 210°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in Alkohol; kaum löslich in $CHCl_3$ und Aether, leicht in Alkalien. Die alkalische Lösung fluorescirt blau. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Zucker und Skimmetin. $C_{15}H_{16}O_8 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_3$. Nicht giftig.

Skimmetin $C_9H_6O_3$. *B.* Siehe Skimmin (EYKMAN, *R.* 3, 208). — Krystalle. Schmelzpunkt: 223°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem Wasser; löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und sehr leicht in verdünnten Alkalien. Die alkoholische und alkalische Lösung fluoresciren blau. Eisenchlorid bewirkt eine blaue Färbung. Wird durch Bleiessig gefällt.

97. Solanin $C_{52}H_{93}NO_{18} + 4^1/_2H_2O$. *V.* In Solanum nigrum und S. Dulcamara (DESFOSSES, *Berz. Jahresb.* 2, 114), in den Beeren von Solanum verbascifolium (PAYEN, CHEVALIER, *Berz. Jahresb.* 6, 259); in den Kartoffelkeimen (BAUP, *A. ch.* [2] 31, 109; OTTO,

A. 26, 232; in den Stengeln und Blättern von Solanum Lycopersicum (KENNEDY, *J.* 1873, 818). — *D.* Man digerirt zerstampfte Kartoffeltriebe 12 Stunden lang mit Essigsäure (von 2 %) und versetzt die abgepresste Lösung bei 50° mit NH_3 bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Der erhaltene Niederschlag wird, nach dem Trocknen, mit Alkohol (von 85 %) ausgekocht und die heifs abfiltrirte Flüssigkeit mit wässrigem NH_3, bis zur deutlichen Trübung, versetzt. Das ausgeschiedene Gemenge von Solanin und Solaneïn trennt man durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Alkohol von 85 % (FIRBAS, *M.* 10, 543; vgl. ZWENGER, KIND, *A.* 118, 130; KROMAYER, *J.* 1863, 450). — Das Solanin findet sich nur in der Schale der gekeimten Kartoffeln und da, wo die Keime sitzen (BACH, *J.* 1873, 817). Während die Kartoffeln selbst kein oder nur äufserst wenig Solanin enthalten sollen, fand HAUF (*J.* 1865, 817) in je 500 g rohen Kartoffeln 0,21 g, geschälten Kartoffeln 0,16 g, in Kartoffelschalen 0,24 g Solanin. Nach MISSAGHI (*B.* 9, 83) ist Solanum sodomaeum viel reicher an Solanin als S. tuberosum oder S. Dulcamara. — Aeufserst feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 244° (FIRBAS). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, fast unlöslich in Wasser. Unlöslich in Benzol, Ligroïn, $CHCl_3$, Aether und Essigäther; wird aus einer alkalischen Lösung durch Fuselöl aufgenommen (RENTELEN, *Fr.* 21, 620). Reducirt Silberlösung, aber nicht alkalische Kupferlösung. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Solanidin und Zucker; bei der Einwirkung von koncentrirter Salzsäure entstehen Solanicin und Zucker. Die farblose Lösung des Solanins in koncentrirter Salpetersäure färbt sich nach einiger Zeit bläulichroth. Eine saure Solaninlösung wird durch Jod braun gefärbt; dasselbe erfolgt beim Uebergiefsen von Solanin mit einer Lösung von vanadinsaurem Ammoniak in Schwefelsäuremonohydrat (MANDELIN, *Fr.* 23, 239). In einem warmen Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und Alkohol löst sich Solanin mit rosarother Färbung (charakteristische Reaktion) (HELWIG; BACH). Eine himbeerrothe Färbung entsteht beim Erwärmen von Solanin mit 1/2 ccm eines Gemisches aus 0,3 g Na_2SO_4, 8 ccm H_2O und 6 ccm H_2SO_4 (BRANT, RENTELEN, *Fr.* 21, 620). Reagirt sehr schwach alkalisch. Die Salze sind meist amorph, leicht löslich in Alkohol und Wasser; durch viel Wasser werden sie zersetzt, unter Abscheidung von freiem Solanin. — Giftig.

Salze: ZWENGER, KIND. — $C_{42}H_{75}NO_{15}.HCl$ (?). Gummiartige Masse; wird von Wasser nur schwer zerletzt. — $(C_{42}H_{75}NO_{15}.HCl)_2.PtCl_4$ (?). Gelbe, durchsichtige, amorphe Masse. Unlöslich in Aether, leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in Alkohol. — $C_{42}H_{75}NO_{15}.H_2SO_4$ (?). Amorph; reagirt stark sauer, leicht löslich in Wasser. — $(C_{42}H_{45}NO_{15})_2.H_2SO_4$ (?). Gummiartige Masse; reagirt schwach sauer. Wird durch überschüssiges Wasser zersetzt (das saure Salz nicht). — Oxalat $(C_{42}H_{75}NO_{15})_2.C_2H_2O_4 + 7H_2O$ (?). Krystallinische Krusten, leicht löslich in kaltem Wasser. Wird durch kochendes Wasser, nicht durch kaltes, zerlegt.

Diäthylsolanin (?). *B.* Das Jodür dieser Base entsteht aus Solanin und Aethyljodid bei 100° (MOITESSIER, *J.* 1856, 547). — Die freie Base bildet mikroskopische Krystalle. Sie löst sich in Alkohol, nicht in Wasser. Die Salze sind gummiartig, leicht löslich; giftig.

Nach O. GMELIN (*A.* 110, 175) wirkt Aethyljodid auf Solanin nicht ein.

Diisoamylsolanin und **Diäthyldiisoamylsolanin** gleichen dem Diäthylsolanin (MOITESSIER).

Hexacetylsolanin (?). *D.* Aus Solanin und Essigsäureanhydrid bei 160° (HILGER, *A.* 195, 321). — Lange Nadeln (aus Aether). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Solaneïn $C_{52}H_{83}NO_{18} + 3^3/_4 H_2O$. *V.* In den Kartoffelkeimen (FIRBAS, *M.* 10, 546). — *D.* Siehe Solanin. — Hornartige Masse. Schmelzp.: 208°. Löst sich in heifsem Alkohol (von 85 %) leichter als Solanin. Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, in Solanidin und Zucker.

Solanidin $C_{40}H_{61}NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von Solanin (ZWENGER, KIND, *A.* 118, 140) oder Solaneïn (FIRBAS, *M.* 10, 552) mit verdünnter Salzsäure. — I. $C_{52}H_{93}NO_{18} = C_{40}H_{61}NO_2 + 2C_6H_{12}O_6 + 4H_2O$. — II. $C_{52}H_{83}NO_{13} + H_2O = C_{40}H_{61}NO_2 + 2C_6H_{12}O_6$. — Lange Nadeln (aus Aether); wird, aus der wässrigen Lösung, der Salze durch Alkalien gelatinös gefällt. Schmelzp.: 191° (F.). Sublimirt unter geringer Zersetzung. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, schwerer in Aether. Kann einer angesäuerten Lösung durch $CHCl_3$ entzogen werden (RENTELEN, *Fr.* 21, 620). Giebt die gleiche Reaktion mit Alkohol und Schwefelsäure wie Solanin. Reducirt weder Silber-, noch Kupfersalze. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. Wird durch Vitriolöl roth gefärbt und löst sich allmählich mit dunkelrother Farbe auf, dabei in Solanicin übergehend. — Ziemlich starke Base, deren Salze krystallisiren und sich in Wasser und Säuren wenig lösen.

Salze: Firbas. — $(C_{40}H_{61}NO_2.HCl)_3.HCl + H_2O$. Krystallpulver. Bräunt sich bei 287°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in heifsem Alkohol. — $(C_{40}H_{61}NO_2.H_2SO_4)_3 + H_2SO_4 + 8H_2O$. Blättchen. Schmelzp.: 247°. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol.

Diacetylsolanidin $C_{44}H_{65}NO_4 = C_{40}H_{59}NO_2(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Solanidin und Essigsäureanhydrid bei 140° (Firbas, *M.* 10, 558; vgl. Hilger, *A.* 195, 322). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°.

Solanicin $C_{26}H_{39}NO$ (?). *B.* Bei mehrtägigem Stehenlassen von Solanin mit rauch. Salzsäure in der Kälte (Zwenger, Kind, *A.* 123, 341). — Hellgelbe, amorphe Masse. Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 250°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol, löslich in 2000 Thln. kochenden Aethers. Kräftige Base; die Salze sind harzartig, hell- bis rothgelb, leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol. — $C_{26}H_{39}NO.HCl$. Unlöslich in Salzsäure. — $(C_{26}H_{39}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Wird, aus der alkoholischen Lösung, durch Aether in citronengelben Flocken gefällt.

98. Tampicin $C_{34}H_{54}O_{14}$. *V.* In der Tampico-Jalape (der Wurzel von Ipomoea simulans *Hanb.* — Mexiko) (Spirgatis, *Z.* 1870, 667). — *D.* Die Wurzel wird erst mit Wasser erschöpft und dann das Tampicin durch Alkohol ausgezogen. — Harzig; leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 130°. Wird von starken Basen in Tampicinsäure übergeführt. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in Glykose und Tampikolsäure. Wird nicht durch Metallsalze gefällt.

Tampicinsäure $C_{34}H_{60}O_{17}$. *D.* Durch Auflösen von Tampicin in heifsem Barytwasser (Spirgatis). — Amorphe, gelbliche Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Zerlegt Carbonate. Wird durch Bleiessig flockig gefällt, mit Bleizucker entsteht nur eine Trübung.

Tampikolsäure $C_{16}H_{32}O_3$. *B.* Bei mehrtägigem Digeriren von Tampicin mit Salzsäure (Spirgatis). $C_{34}H_{54}O_{14} + 7H_2O = C_{16}H_{32}O_3 + 3C_6H_{12}O_6$ (Zucker). — Mikroskopische Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Reagirt deutlich sauer. Nur die Alkalisalze lösen sich in Wasser. — $Na.C_{16}H_{31}O_3$. Mikroskopische Nadeln und Blättchen.

Aethylester $C_{18}H_{36}O_3 = C_{16}H_{31}O_3.C_2H_5$. Rhombische Tafeln (Spirgatis).

99. Telaescin $C_{18}H_{30}O_7$. *B.* Aescinsäure zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in Telaescin und Zucker (Rochleder, *J.* 1862, 492; 1867, 751). $C_{24}H_{40}O_{12} + H_2O = C_{18}H_{30}O_7 + C_6H_{12}O_6$. — Zerfällt, beim Einleiten von Salzsäuregas in die siedende alkoholische Lösung, in Aescigenin und Zucker. $C_{18}H_{30}O_7 + H_2O = C_{12}H_{20}O_2 + C_6H_{12}O_6$.

Aescigenin $C_{12}H_{20}O_2$. *B.* Siehe Telaescin. — Undeutlich krystallinisches Pulver (Rochleder). Unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. Löst sich in Vitriolöl, bei Gegenwart von Zucker, mit blutrother Farbe. Liefert, beim Behandeln mit Acetylchlorid, ein Diacetat $C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_2O_2$.

100. Teucrin $C_{29}H_{24}O_{11}$ (?). *V.* In Teucrium fruticans (Oglialoro, *B.* 12, 296). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 228—230°. Liefert, beim Kochen mit verd. Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure und Anissäure (O., *G.* 13, 498). Zerfällt, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, in Glykose und eine Säure.

101. Thevetin $C_{54}H_{84}O_{24} + 3H_2O$. *V.* In den Samen von Thevetia nereïfolia *Juss.* (Blas, *J.* 1868, 768). — *D.* Die vom Oel durch Pressen befreiten Samen werden erst mit Aether, dann mit Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgezogen. Aus dem alkoholischen Auszuge krystallisirt das Thevetin. — Pulver, aus kleinen Blättchen bestehend. Verliert bei 110° $1H_2O$. Schmelzp.: 170°. Schmeckt sehr bitter. Löslich in 122 Thln. Wasser bei 14°, reichlich in heifsem, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend; in essigsaurer Lösung ist $\alpha = -85,5°$. Löslich in Vitriolöl mit rothbrauner Farbe; die Lösung wird bald kirschroth und nach einigen Stunden violett. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Theveresin und Glykose. $C_{54}H_{84}O_{24} = C_{48}H_{70}O_{17} + C_6H_{12}O_6 + H_2O$. — Starkes, narkotisches Gift.

Theveresin $C_{48}H_{70}O_{17} + 2H_2O$. *B.* Siehe Thevetin. — Weifses, leicht zusammenklebendes Pulver. Ist bei 110° wasserfrei. Schmelzp.: 140° (Blas). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in Weingeist, sehr wenig in Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Verhält sich gegen Vitriolöl wie Thevetin. — Starkes Gift.

102. Thujin $C_{20}H_{22}O_{12}$. *V.* In den grünen Theilen von Thuja occidentalis (KAWALIER, *J.* 1858, 512). — *D.* Das Laub wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, filtrirt und das Filtrat erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der erste Niederschlag hält Thujin, der zweite Thujigenin. Den ersten Niederschlag zerlegt man, unter Wasser, mit H_2S, kocht auf, filtrirt und verdunstet das Filtrat im Vakuum. Das ausgeschiedene Thujin wird wiederholt in wässrigem Alkohol gelöst und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. — Citronengelbe, mikroskopische, vierseitige Tafeln. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt; beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird sie vorübergehend grün und dann gelb gefärbt. Bei längerem Erwärmen mit Säuren tritt Spaltung in Zucker und Thujetin ein. $C_{20}H_{22}O_{12} + 2H_2O = C_{14}H_{14}O_8 + C_6H_{12}O_6$. Giebt mit Bleisalzen eine gelbe Fällung. Mit Barytwasser entsteht ein grüner Niederschlag; kocht man mit Baryt, so entstehen Zucker und Thujetinsäure.

Thujetin $C_{14}H_{14}O_8$. *B.* Siehe Thujin. — Gelb (KAWALIER). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tintenartig gefärbt; sie giebt mit Barytwasser einen grünen und mit Bleisalzen einen rothen Niederschlag. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, in Thujetinsäure über.

Thujetinsäure $C_{28}H_{22}O_{13}$. *B.* Beim Kochen von Thujin oder Thujetin mit Barytwasser (KAWALIER). — Mikroskopische Nadeln; löslich in Alkohol, nicht in Wasser.

Thujigenin $C_{14}H_{12}O_7$. *V.* Findet sich, in sehr kleiner Menge, in den grünen Theilen von Thuja occidentalis; scheint auch, unter Umständen, bei der Einwirkung von HCl auf Thujin zu entstehen (KAWALIER). — Mikroskopische Nadeln. In Wasser sehr schwer löslich; löslich in Weingeist. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz von NH_3, grün.

Acetylthujigenin $C_{16}H_{14}O_8 = C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_7$. *D.* Durch Erhitzen von Thujigenin mit Acetylchlorid (KAWALIER). — Harzartig: leicht löslich in Alkohol.

103. Turpethin $C_{34}H_{56}O_{16}$. *V.* In der Wurzel von Ipomoea Turpethum *R. Br.* (Ceylon, Malabar) (SPIRGATIS, *A.* 139, 41). — *D.* Die mit kaltem Wasser erschöpfte Wurzel wird getrocknet und mit Alkohol ausgezogen. Man destillirt die alkoholischen Auszüge ab und fällt den Rückstand mit Wasser. Das gefällte Harz wird mit Wasser und dann mit Aether gewaschen, wiederholt in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. — Amorphe, bräunlichgelbe Masse. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in Glykose und Turpetholsäure. $C_{34}H_{56}O_{16} + 6H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + C_{16}H_{32}O_4$. Geht, beim Erwärmen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, in Turpethinsäure über. Die alkoholische Lösung des Turpethins wird durch Metallsalze nicht gefällt.

Turpethinsäure $C_{34}H_{60}O_{18}$. *B.* Man erwärmt Turpethin mit Barytwasser und entfernt den gelösten Baryt durch H_2SO_4 (SPIRGATIS). — Amorphe, gelbliche Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Reagirt stark sauer. Wird nur durch Bleiessig gefällt. Die Salze sind amorph und fast alle leicht löslich. — $Ba.C_{34}H_{58}O_{18}$ (bei 100°). Gelblich, amorph; löslich in Wasser und Weingeist. — $Ba(C_{34}H_{59}O_{18})_2$ (bei 100°). Gleicht dem zweibasischen Salze.

Turpetholsäure $C_{16}H_{32}O_4$. *B.* Siehe Turpethin (SPIRGATIS). — Mikroskopische Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 87°. Geht, bei längerem Erhitzen auf 100 bis 110°, in eine zähe, terpentinartige Masse $C_{16}H_{30}O_3$ über (Anhydrid?). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, viel weniger in Aether. Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich. — $Na.C_{16}H_{31}O_4$ (bei 100°). Seideglänzende, mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Mikroskopische Krystalle, schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in heifsem, wässrigem Weingeist. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher, pulveriger Niederschlag.

Aethylester $C_{18}H_{36}O_4 = C_{16}H_{31}O_4.C_2H_5$. *D.* Durch Stehenlassen einer mit dem gleichen Volumen Salzsäure (spec. Gew. = 1,128) vermischten, koncentrirten Lösung von Turpethin in Alkohol (SPIRGATIS). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Weingeist und Aether.

104. Urechitin $C_{28}H_{42}O_8 + xH_2O$. *V.* Ist, neben Urechitoxin, in den Blättern von Urechites suberecta enthalten (BOWERY, *J.* 1878, 974). Wird aus den Blättern, durch Extraktion mit Alkohol, erhalten. — Krystallisirt in Nadeln, schmeckt intensiv bitter und wirkt sehr giftig. Fast unlöslich in Wasser und verdünntem Alhohol, leichter löslich in

Aether, heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Die Lösung in Vitriolöl wird, auf Zusatz einer Spur eines Oxydationsmittels, roth und endlich purpurfarben. Wird durch konc. Säure gespalten.

Urechitoxin $C_{13}H_{20}O_5$. *V.* Siehe Urechitin. — Krystallinisch, leichter löslich als Urechitin (Bowery). Leicht veränderlich. Schmeckt bitter; ist giftig. Wird durch Säuren gespalten in Zucker und Urechitoxetin.

105. Valdivin $C_{18}H_{24}O_{10} + 2^1/_2 H_2O$. *V.* In den Früchten einer Simarubee (Simaba valdivia) (Tanret, *Bl.* 35, 104). — *D.* Man erschöpft die Früchte mit Alkohol von 70%, verdunstet den Auszug und behandelt den Rückstand mit $CHCl_3$. Die Chloroformlösung wird verdunstet und der Rückstand aus siedendem Wasser umkrystallisirt. — Hexagonale Prismen. Schmilzt, unter Färbung, bei 230°; spec. Gew. = 1,46. Inaktiv. Schmeckt äufserst bitter. Löslich bei 15° in 600 Thln. Wasser, 6 Thln. Alkohol (von 70%), 190 Thln. absoluten Alkohols; in 30 Thln. kochenden Wassers. Leicht löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Wird von Tannin und ammoniakalischer Bleiacetatlösung gefällt, aber nicht von Bleiessig. Sehr leicht zersetzbar durch Alkalien, unter Abscheidung eines nicht gährungsfähigen Zuckers (?).

106. Vicin s. Alkaloïde.

107. Vincetoxin $C_{16}H_{12}O_6$. *V.* Findet sich in einer in Wasser löslichen und in einer darin unlöslichen Modifikation in der Asclepiaswurzel (Cynanchum Vincetoxicum) (Tanret, *Bl.* 43, 620). — Beide Modifikationen verhalten sich, im Allgemeinen, gleich. Gelbes, amorphes Pulver. Schmelzp: 59°. Löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Linksdrehend. Bei der Einwirkung von Säuren wird ein Zucker abgespalten.

108. Violaquerctirin $C_{27}H_{28}O_{16}$. *V.* Im Kraute von Viola tricolor var. arvensis (Mandelin, *J.* 1883, 1369). — Feine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Wird durch verdünnte Säuren in Quercetin und Glykose gespalten. $C_{27}H_{28}O_{16} + 3H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + 2C_6H_{12}O_6$.

109. Rother Farbstoff der **Weichselkirschen** (Cerasus acida *Borkh.*) $C_{33}H_{50}O_{25}$ (Rochleder, *J.* 1870, 879). *D.* Der Kirschensaft wird mit Bleiessig, unter Zusatz von Alkohol, gefällt und der Niederschlag durch H_2SO_4 zerlegt. — Wird durch HCl oder H_2SO_4 in ein Kohlehydrat und einen rothen Farbstoff gespalten, der beim Schmelzen mit Kali viel Essigsäure liefert.

110. Xanthorhamnin, α-Rhamnegin $C_{48}H_{66}O_{29} + xH_2O$. *V.* In den Gelbbeeren — Avignonkörner, graines de Perse —, die Früchte von Rhamnus infectoria *L.* und Rh. tinctoria (Kane, *Berz. Jahresb.* 24, 505; Gelatly, *J.* 1858, 474; Schützenberger, *J.* 1868, 774). — *D.* Man kocht die zerstofsenen Gelbbeeren 10 Stunden lang mit dem dreifachen Gewicht Weingeist (von 85%), filtrirt heifs und presst den Filterinhalt gut aus. Die erhaltenen alkoholischen Lösungen lässt man stehen und giefst sie wiederholt von dem sich abscheidenden, braunen Harze ab, bis gelbe, blumenkohlartige Ausscheidungen erfolgen. Diese werden abfiltrirt, abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute: 12—13% (Liebermann, Hörmann, *A.* 196, 307). — Krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, mikroskopischen Nadeln mit 2 Mol. Krystallalkohol $C_{48}H_{66}O_{29}.2C_2H_6O$. Bei 120° bleibt die alkoholfreie Substanz zurück. Scheidet sich, aus wässriger Lösung, harzig ab; versetzt man aber die koncentrirte, wässrige Lösung mit Alkohol und dann mit Aether, so krystallisirt es, bei freiwilligem Verdunsten, in Nadeln. Zerfliefst fast in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$. Reducirt, beim Erwärmen, Silberlösung (mit Spiegelbildung) und Fehling'sche Lösung. Bleizucker bewirkt, erst auf Zusatz von NH_3, einen Niederschlag. Mit Eisenchlorid entsteht eine dunkelbraune Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, in Isodulcit und Rhamnetin (Liebermann, Hörmann). $C_{48}H_{66}O_{29} + 5H_2O = 4C_6H_{14}O_6 + 2C_{12}H_{10}O_5$. Auch beim Erhitzen auf 130 bis 150° tritt theilweise Spaltung in Zucker und Rhamnetin ein. Färbt gebeizte Zeuge nur sehr schwach; das Färbende in den Gelbbeeren ist das Rhamnetin. — $K_4.C_{48}H_{62}O_{29}$. Gelber Niederschlag; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (L., H.). — $Pb_2.C_{48}H_{62}O_{29}$. Gelber Niederschlag (Gelatly).

Acetylxanthorhamnin $C_{72}H_{90}O_{41} = C_{48}H_{54}(C_2H_3O)_{12}O_{29}$. *D.* Aus Xanthorhamnin und Essigsäureanhydrid bei 140° (Schützenberger). — Krystallisirt schwer; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_{82}H_{100}O_{46} = C_{48}H_{49}O_{12}(C_2H_3O_2)_{17}$. *B.* Aus Xanthorhamnin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 2245). — Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

III. Xylosteïn. *V.* In den Beeren von Lonicera Xylosteum (HÜBSCHMANN, ENZ, *J.* 1856, 691). — Krystallisirt.

XIV. Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

1. Absinthiin $C_{20}H_{28}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. *V.* Im Wermuthkraut (von Artemisia Absinthium) (KROMAYER, *J.* 1861, 745). — *D.* Man zieht Wermuthkraut wiederholt mit heifsem Wasser aus, behandelt die wässrigen Auszüge mit frisch ausgeglühter Thierkohle und entzieht der Kohle das Absinthiin durch Alkohol. Der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand mit etwas Wasser versetzt, mit Bleiessig gefällt und das Filtrat durch H_2S entbleit. Es liefert dann beim Verdunsten unreines Absinthiin, das man in Alkohol löst und durch Gerbsäure fällt. Den Niederschlag zerlegt man durch PbO. — Gelbliche, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—125°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmeckt intensiv bitter, wermuthartig. Löst sich in Vitriolöl zu einer bräunlichen, dann grünlichblauen Flüssigkeit. Scheidet, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, ein Harz ab. Löslich in Alkalien mit braunrother Farbe. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Gerbsäure einen pflasterartigen Niederschlag.

2. Acorin (?) siehe S. 566.

3. In Agaricus atrotomentosus (der sich im Herbste in Tannenwaldungen, besonders an alten Strünken, findet) ist ein **chinonartiger Körper** $C_{11}H_8O_4$ enthalten (THÖRNER, *B.* 11, 533). — *D.* Der getrocknete Schwamm wird mit Aether ausgekocht, der Aether verdunstet, der Rückstand in Alkali gelöst, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann durch HCl gefällt. — Dunkelbraune, metallglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt, unter Verkohlung, oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, Ligroïn, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig mit weinrother Farbe. Löst sich in Alkalien mit schmutziggelber Farbe, unlöslich in Kalk- und Barytwasser. Absorptionsspektrum der rothen alkoholischen Lösung und der mit einer Spur NH_3 versetzten Lösung: THÖRNER, *B.* 12, 1630. Wird von Oxydationsmitteln (CrO_3, $KMnO_4$, koncentrirter Salpetersäure) total verbrannt; mit verdünnter Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Pikrinsäure und eine kleine Menge eines Nitrokörpers. Mit $NaHSO_3$ entsteht bei 150—160° ein in braunschwarzen Nadeln krystallisirendes Reduktionsprodukt. Zink und Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure liefern ein gelbbraunes, krystallinisches Reduktionsprodukt, das sehr leicht — schon durch längeres Kochen mit Alkohol — wieder in den ursprünglichen Körper übergeht. Mit Zn und HCl entsteht daneben ein farbloser, in Alkohol leicht löslicher Körper, der aus Aether in Nadeln krystallisirt, bei 162—164° schmilzt, sich aber nicht wieder in die Stammsubstanz $C_{11}H_8O_4$ umwandeln lässt. — Verbindet sich mit Basen. — Das Ammoniaksalz ist ein krystallinisches, schmutzig grünes Pulver, das sich in Wasser leicht löst mit violetter Farbe, in kochendem, absolutem Alkohol aber kaum löslich ist. — Das Baryumsalz ist ein schmutzig fleischfarbener, krystallinischer Niederschlag.

Diacetat $C_{15}H_{12}O_6 = C_{11}H_6(C_2H_3O)_2O_4$. *D.* Aus dem Körper $C_{11}H_8O_4$ und Essigsäureanhydrid bei 150° (TH., *B.* 11, 534). — Kleine, rothgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 238—240°.

4. Aloïn $C_{17}H_{18}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. *V.* Ist der wirksame (abführende) Bestandtheil der Barbadoes-Aloë (SMITH, *J.* 1850, 545; STENHOUSE, *A.* 77, 208); findet sich auch in der Socotrina-Aloë (GROVES, *J.* 1856, 680). Aloë ist der eingedickte Saft aus den Blättern einiger Aloëarten. Auf Curaçao verwendet man Aloë vulgaris, am Cap: Al. africana und Al. plicatilis, in Westindien: Al. socotrina, Al. arborescens, Al. lingua u. a. — In der Medicin wird nur die durchsichtige Aloë (vom Cap, früher von der Insel Socotora) benutzt. Die undurchsichtige Aloë kommt als Barbadoes-Aloë (von Barbadoes, Jamaika), Curaçao-Aloë und Leber-Aloë (Arabien, Bombay) in den Handel. Sie verdankt

ihre Undurchsichtigkeit dem gröfseren Gehalte an krystallisirtem Aloïn. Aloë wird auch zum Färben benutzt, indem man sie durch Kochen mit Salpetersäure in Chrysamminsäure u. s. w. überführt. — *D.* 1 Thl. Leber-Aloë wird in 2 Thln. Wasser von 90 bis 95° gelöst und die abgegossene Lösung 10—12 Tage lang stehen gelassen. Das ausgeschiedene Aloïn löst man in 2 Thln. Wasser von 60—65°, lässt wieder stehen und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Alkohol um. — Barbadoes-Aloë wird in $1^3/_4$ Thln. Wasser von 90—95° gelöst und der Lösung, nach dem Erkalten, $^1/_4$ Thl. Wasser zugegeben (Orlowski, *Fr.* 5, 309). — Kleine, blass schwefelgelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Hält, nach dem Trocknen im Vakuum, $^1/_2$ Mol. Wasser, das bei 100° entweicht. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Schmeckt anfangs süfslich, dann intensiv bitter. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, viel leichter in der Wärme. Sehr leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien zu orangegelben Lösungen, welche an der Luft, durch Sauerstoffabsorption, dunkler werden. Giebt nur mit Bleiessig einen tiefgelben Niederschlag. Sehr leicht veränderlich; zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser. Rohe Aloë liefert bei der Destillation mit Aetzkalk: Xylolalkohol $C_8H_{10}O$, Aceton und Kohlenwasserstoffe (Rembold, *A.* 138, 186). Beim Schmelzen von Socotrina-Aloë mit Aetzkali werden Orcin, p-Oxybenzoësäure (Hlasiwetz, *A.* 134, 287) und Alorcinsäure $C_9H_{10}O_3$ gebildet. Aloë liefert, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Paracumarsäure $C_9H_8O_3$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë entsteht zunächst Aloëresinsäure $C_7H_3NO_6$ (bildet braune, nicht krystallisirbare Salze), dann Aloëtinsäure $C_7H_2N_2O_5$ (krystallinisches, orangegelbes Pulver, wenig löslich in kaltem Wasser) und zuletzt Chrysamminsäure $C_{14}H_4(NO_2)_4O_4$, Oxalsäure und Pikrinsäure (Mulder, *J.* 1849, 330). Das krystallisirte Aloïn liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen (Graebe, Liebermann, *B.* 1, 105). Chlor und Brom wirken auf Aloïn substituirend. Durch Einleiten von Chlor in eine alkoholische (Cap-) Aloëlösung wird Chloranil C_6Cl_4O gebildet (Finckh, *A.* 134, 241).

Reaktion auf Aloë. Man schüttelt eine alkoholische Aloëtinktur mit Benzol, giefst die Benzollösung ab, versetzt sie mit einigen Tropfen NH_3 und erwärmt, unter leichtem Schütteln. Die Ammoniakschicht färbt sich violettroth (Bornträger, *Fr.* 19, 166). — Reaktionen auf Aloïn: Dietrich, *Fr.* 26, 270. — Nachweis von Aloë in Liqueuren u. s. w.: Bornträger, *Fr.* 19, 165; Dragendorff, Lenz, *Fr.* 21, 226.

Trichloraloïn $C_{17}H_{15}Cl_3O_7 + xH_2O$. *D.* Durch Eintragen einer Lösung von Aloïn in rauchender Salzsäure in ein Gemisch von $KClO_3$ und rauchender Salzsäure (Groves, *Z.* 1871, 700). — Glänzende, gelbe Prismen (aus Alkohol). Ist bei 120° wasserfrei. Sehr leicht löslich in NH_3. Beständiger als Aloïn. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Oxalsäure und Pikrinsäure, aber weder Chrysamminsäure, noch Aloëtinsäure.

Tribromaloïn $C_{17}H_{15}Br_3O_7$. Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). In kaltem Wasser und Alkohol, weniger löslich als Aloïn, sehr leicht löslich in heifsem Weingeist (Stenhouse, *A.* 77, 212).

Aloëtinsäure, Tetranitroanthrachinon $C_7H_2N_2O_5 + {}^1/_2H_2O = C_{14}H_4(NO_2)_4O_2 + H_2O$ (?). *B.* Beim Behandeln von Aloë mit Salpetersäure (Schunck, *A.* 39, 1; Mulder, *A.* 72, 286). — *D.* 1 Thl. Cap-Aloë wird in einer Retorte mit 8 Thln. koncentrirter Salpetersäure übergossen und, sobald die heftige Einwirkung vorüber ist, die Säure gröfstentheils abdestillirt und der Rückstand mit 4 Thln. koncentrirter Salpetersäure gekocht, bis ein starker, grüngelber Niederschlag entsteht. Man verdünnt hierauf mit Wasser, filtrirt und verdampft den Niederschlag mit einer Lösung von Kaliumacetat im Wasserbade zur Trockne. Dem Rückstande entzieht man, durch kaltes Wasser, aloëtinsaures Kalium, während chrysamminsaures und pikrinsaures Kalium ungelöst bleiben. Aus dem Kaliumsalze wird, durch Baryumacetat, aloëtinsäures Baryum bereitet und dieses mit verdünnter Salpetersäure zerlegt (Finckh, *A.* 134, 236). — Gelbes, amorphes Pulver. Verliert bei 120° das Krystallwasser. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in kochendem, mit purpurrother Farbe; leicht löslich in Weingeist. Verpufft beim Erhitzen. Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure, Chrysamminsäure und dann Pikrinsäure. Schwefelalkalien geben ein blaues Reduktionsprodukt. Kräftige Säure. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser mit Purpurfarbe löslich; die übrigen Salze sind schwer oder unlöslich.

Salze: Finckh. — $Ba(C_7HN_2O_5)_2$ (bei 120°). Warzige Krusten; in kaltem Wasser weniger löslich als das Kaliumsalz. (Das Kaliumsalz krystallisirt schwer.) — Ag.Ā. Schwarzrothes Pulver, unlöslich in Wasser.

Reduktionsprodukt $C_{14}H_8N_2O_7$. *D.* Durch mehrstündiges Digeriren von Aloëtin mit einer koncentrirten, wässrigen Lösung von K_2S oder $(NH_4)_2S$ (Finckh, *A.* 134, 240). — Dunkelblaue, kupferglänzende Masse. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe.

Barbaloïn $C_{16}H_{18}O_7$. Während nach STENHOUSE in der Barbadoes-Aloë das Aloïn $C_{17}H_{18}O_7$ vorkommt, giebt TILDEN (*B.* 8, 1600) dem Aloïn aus Barbadoes Aloë (Zanzibar-Varietät) die Formel $C_{16}H_{18}O_7$, welche auch SCHMIDT (*J.* 1876, 873; vgl. *B.* 8, 1275) bestätigt fand. — Zur Darstellung von Barbaloïn kocht man die Aloë mit 7—8 Thln. Wasser, das mit HCl schwach angesäuert ist, lässt 24 Stunden stehen und dampft dann zum Syrup ein (TILDEN, *J.* 1872, 481). — Das Barbaloïn hält wechselnde Mengen Krystallwasser. Es liefert mit Salpetersäure Chrysamminsäure, Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub wird eine sehr kleine Menge Methylanthracen gebildet. Chlor erzeugt Trichloraloïn. Mit Bromwasser wird in gelben Nadeln krystallisirendes Tribromaloïn erhalten (S.).

Nach GROENEWOLD (*B.* 23 [2] 207) kommt dem Aloïn aus Barbadoes- oder Curaçao-Aloë die Formel $C_{16}H_{16}O_7$ zu. Das **Tribromaloïn** $C_{16}H_{13}Br_3O_7$ schmilzt bei 191°; **Aloïntriacetat** $C_{16}H_{13}(C_2H_3O)_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ schmilzt bei 92°; **Aloïnhexaacetat** $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_6O_7$ schmilzt bei 140—141°.

Cap-Aloë. Nach KOSSMANN (*J.* 1863, 596) soll der in Wasser und Alkohol lösliche Antheil der Cap-Aloë der Formel $C_{17}H_{22}O_{10}$ entsprechen. Der lösliche Antheil soll, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker und zwei harzige Säuren $C_{15}H_{16}O_7$ und $C_{30}H_{34}O_{15}$ zerfallen. Auch der unlösliche Antheil soll ein Glykosid sein (?).

Nataloïn $C_{25}H_{28}O_{11}$. *V.* In der Natal-Aloë (FLÜCKIGER, *Bl.* 17, 328; TILDEN, *Bl.* 18, 182). — Wasserfreie Krystalle. Fängt bei 160° an, sich zu zersetzen. Die Lösung in Vitriolöl nimmt, auf Zusatz einer Spur Salpeter, eine grüne Färbung an, die bald roth und dann blau wird. (Charakteristisch; Unterschied der Natalaloë von anderen Aloëarten). Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure, Oxalsäure und Pikrinsäure, aber keine Chrysamminsäure. Beim Schmelzen mit Kali werden β-Orcin und p-Oxybenzoësäure gebildet (T.).

Hexacetylnatalaloïn $C_{37}H_{40}O_{17} = C_{25}H_{22}(C_2H_3O)_6O_{11}$. *D.* Aus Natalaloïn und Acetylchlorid (TILDEN). — Rhombische Tafeln.

Socotraloïn $C_{15}H_{16}O_7$. *V.* In der Aloë von Socotra (SOMMARUGA, *J.* 1874, 899). Daneben ist eine kleine Menge (2 %) des gewöhnlichen Aloïns (Barbaloïns) $C_{17}H_{18}O_7$ darin enthalten (CZUMPELIK, *J.* 1865, 572). — Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Aloëtinsäure, Chrysamminsäure und Oxalsäure. Mit Chromsäuregemisch wird Aloëxantin gebildet.

Aloëxantin $C_{15}H_{10}O_6$ (?). *B.* Beim Behandeln von Barbaloïn oder Socotraloïn mit Chromsäuregemisch (TILDEN, *J.* 1877, 908). Der erhaltene Niederschlag wird aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt und dann sublimirt. — Orangefarbene Nadeln und Körner (aus Essigäther). Schmilzt theilweise bei 260—265°. Leicht löslich in Wasser, und daraus durch Säuren fällbar. Kaum löslich in CS_2 und $CHCl_3$, wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in Essigsäure und Essigäther. Löst sich in Aetznatron mit hellkirschrother Farbe, die Lösung zeigt keine Absorptionslinien. Löst sich in kalter, rauchender Salpetersäure unter Bildung von Aloëtinsäure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, eine blaue Masse. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Methylanthracen gebildet.

Acetylaloëxantin $C_{17}H_{12}O_7 = C_{15}H_9(C_2H_3O)O_6$. *B.* Aus Aloëxantin und Essigsäureanhydrid (TILDEN). — Gleicht dem Aloëxantin.

5. Anemonin $C_{10}H_8O_4$. *V.* In dem Kraute von Anemone pulsatilla, An. pratensis und An. nemorosa; wird durch Destillation des frischen Krautes von An. pulsatilla mit Wasser gewonnen (LOEWIG, WEIDMANN, *A.* 32, 276; FEHLING, *A.* 38, 278; BECKURTS, *Fr.* 25, 286). — Trimetrische Prismen (FRANKENHEIM, *J.* 1850, 509; HEBERDEY, *M.* 17, 284) (aus Alkohol). Schmelzp.: 152° (B.); 156° (HANRIOT, *Bl.* 47, 684). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, wenig in kochendem Wasser. Fast unlöslich in Aether und Ligroïn. Leicht löslich in Alkalien mit rother Farbe, dabei in Anemonolsäure $C_{10}H_{12}O_6$ übergehend. Mit Natriummethylat mit CH_3J entsteht Anemonsäuredimethylester $C_{10}H_8O_5(CH_3)_2$. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen Oxalsäure und Bernsteinsäure. Verbindet sich mit Hydroxylamin und mit (3 Mol.) Phenylhydrazin. — $PbO.C_{10}H_8O_4$. Wird durch Kochen von Anemonin mit Bleioxyd erhalten (FEHLING). Löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser, aber nicht in Alkohol.

Anemonsäure $C_{10}H_{10}O_5$. *V.* In kleiner Menge im Kraute von Anemone pulsatilla u. a. (BECKURTS). — *B.* Beim Erwärmen von 1 g des Dimethylesters $C_{12}H_{14}O_5$ (s. S. 619) mit 20 ccm verd. HCl (1 : 6) (MEYER, *M.* 17, 291). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Wasser. Die Salze sind farblos. Geht, durch Kochen mit Alkalien, nicht in Anemonolsäure über.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_{10}H_8O_5(CH_3)_2$. *B.* Aus Anemonin mit Natriummethylat und CH_3J bei 100° (MEYER, *M.* 17, 287). — Trikline (HEBERDEY, *M.* 17, 288) Prismen (aus Aether). Krystallisirt aus Wasser, mit $2H_2O$, in langen Nadeln, die bei 99—100° schmelzen. Beim Verseifen mit Kalilauge entsteht Anemonolsäure $C_{10}H_{14}O_6$, aber, beim Kochen mit verd. HCl, Anemonsäure $C_{10}H_{10}O_5$.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_{10}H_9O_5.C_2H_5$. *B.* Entsteht, neben dem Diäthylester, aus Anemonin, Natriumäthylat und C_2H_5J bei 100° (MEYER). Wird dem Rohprodukt, durch Waschen mit Alkali, entzogen. — Schmelzp.: 168—170°.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_5 = C_{10}H_8O_5(C_2H_5)_2$. Breite Nadeln. Schmelzp.: 47°. Siedep.: 252° (M.).

Anemonolsäure $C_{10}H_{12}O_6$. *B.* Beim Auflösen von Anemonin in Alkalien (FEHLING; BECKURTS, *J.* 1885, 1813; MEYER, *M.* 17, 286). — Amorph. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Alkalisalze sind rothgelbroth oder rothbraun und amorph.

6. Angosturin $C_9H_{12}O_5$. *V.* In der Angosturarinde (von Cusparia trifoliata *Engler*) (BECKURTS, NEHRING, *B.* 25 [2] 201). — Gelblichbraunes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

7. Arnicin $C_{20}H_{30}O_4$. *V.* Im Kraut und in den Blüthen von Arnica montana (WALZ, *J.* 1860, 544); in kleiner Menge auch in den Wurzeln dieser Pflanze (WALZ, *J.* 1861, 753). — Rothgelbe Masse. Leicht löslich in Alkalien. Ist vielleicht ein Glykosid. — Nach PAVESI (*J.* 1859, 584) ist das Arnicin ein dunkelgelbes, zähes Harz von bitterem Geschmacke. Es ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in Alkohol und Aether.

8. Asclepion $C_{20}H_{34}O_3$. *V.* Im Milchsafte von Asclepias syriaca (LIST, *A* 69, 125). — *D.* Man schneidet die Pflanzen zur Zeit der Blüthe dicht über dem Boden ab, sammelt den ausfliefsenden Saft, bringt ihn durch Erhitzen zum Gerinnen und entzieht dem Coagulum das Asclepion durch Aether. — Blumenkohlähnliche Krystallmasse. Schmelzp.: 104°. Geschmacklos. Unlöslich in Wasser und Alkohol; leicht löslich in Aether. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert. Nicht flüchtig.

9. Asebotoxin, Andromedotoxin $C_{31}H_{50}O_{10}$. *V.* In den Blättern von Andromeda Japonica *Thunb.* (Japan) (EYKMAN, *R.* 1, 225; vgl. PLUGGE, *R.* 1, 224, 285), und von Andr. polifolia *L.* (PLUGGE, *R.* 2, 327; 4, 422). In den Blättern von Rhododendron ponticum *L.* (ZAAYER, *R.* 5, 313). Wird den Blättern durch Wasser entzogen. Der wässrige Auszug wird, nach einander, mit Bleizucker und Bleiessig gefällt, die von den Niederschlägen abfiltrirte Lösung durch H_2S entbleit und bei 36—37° im luftverdünnten Raume auf ein kleines Volumen eingeengt. Den Rückstand schüttelt man wiederholt mit $CHCl_3$, verdunstet die Chloroformlösung, wäscht den Rückstand mit Aether, löst ihn dann in Alkohol und fällt mit Aether (ZAAYER, *R.* 5, 313). — Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 229° (ZAAYER). Wasser löst bei 12° 2,81 %, bei Siedehitze aber nur 0,87 %. Bei 12° löst Alkohol (spec. Gew. = 0,821) 11,7 %, Fuselöl 1,14 %, $CHCl_3$ 0,26 %, käuflicher Aether 0,07 %, Benzol 0,004 %. Unlöslich in Ligroïn. Fast unlöslich in CS_2. Die Lösung in Wasser, Alkohol und Fuselöl ist linksdrehend (für Wasser und bei p = 2,8 %, t = 12°, ist $[\alpha]_D = -9,7°$); jene in $CHCl_3$ rechtsdrehend (bei p = 0,41 %, t = 12° ist $[\alpha]_D = +10,1°$). Reagirt neutral. Indifferent. Färbt sich, beim Erhitzen mit verdünnter HCl, roth. Mit Phosphorsäure (von 25 %) entsteht eine himbeerrothe Färbung. In Natronlauge weniger löslich als in NH_3 oder Eisessig. Wird nicht gefällt durch Bleiessig und Bleizucker. Färbt sich, beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4, rosenroth. Wirkt heftig brechenerregend. Sehr giftig.

10. Athamantin $C_{24}H_{30}O_7$. *V.* In der Wurzel und den halbreifen Samen von Athamantha Oreoselinum *L.* (SCHNEDERMANN, WINCKLER, *A.* 51, 315; GEYGER, *A.* 110, 359). — *D.* Man zieht die Wurzel oder Samen mit 3 Thln. Weingeist (von 80 %) bei 50—60° aus, verdunstet den Auszug zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether. Das aus dem Aether geschiedene Athamantin wird wiederholt aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. — Wavellithähnliche Krystallgruppen. Schmelzp.: 79°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in schwachem Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt flüchtig; entwickelt beim Erhitzen Valeriansäure. Absorbirt direkt Salzäuregas und SO_2, unter Bildung von krystallisirten, sehr unbeständigen Verbindungen, die beim Erwärmen zersetzt werden, unter Bildung von Oreoselin und Valeriansäure. Beim Erwärmen mit wässrigen Säuren und mit Kalilauge tritt Spaltung in Valeriansäure und Oreoselin ein. $C_{24}H_{30}O_7 + H_2O = C_{14}H_{12}O_4 + 2C_5H_{10}O_2$. — $C_{24}H_{30}O_7.2HCl$. Krystallpulver (S., W.).

Chlorathamantin $C_{24}H_{29}ClO_7$. *D.* Durch Versetzen einer alkoholischen Athamantinlösung mit Chlorwasser (GEYGER). — Gelbes Harz.

Trinitroathamantin $C_{24}H_{27}N_3O_{13} = C_{24}H_{27}(NO_2)_3O_7$. *D.* Durch Auflösen von Athamantin in kalter, rauchender Salpetersäure (GEYGER). — Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Aether und NH_3.

Oreoselin $C_{14}H_{12}O_4$. *B.* Beim Behandeln von Athamantin mit Säuren (SCHNEDERMANN, WINCKLER, *A.* 51, 321). Beim Erwärmen von Peucedanin $C_{16}H_{16}O_4$ mit Säuren (HLASIWETZ, WEIDEL, *A.* 174, 70). $C_{16}H_{16}O_4 + 2HCl = C_{14}H_{12}O_4 + 2CH_3.Cl$. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali zerfällt Peucedanin in Oreoselin (WAGNER, *J.* 1854, 639) und Ameisensäure (HEUT, *A.* 176, 73).

Es ist noch nicht sicher festgestellt, dass das Oreoselin aus Peucedanin mit jenem aus Athamantin identisch ist. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf Oreoselin aus Peucedanin. — Aeuſserst feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156° (H.), 170° (HL., W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether und Benzol, etwas weniger in CS_2, löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und durch Bleizucker nicht gefällt. Löst sich, beim Erwärmen, in verdünnter Kalilauge mit gelber Farbe; schwerer in NH_3. Löst sich mit gelber Farbe in Vitriolöl, die Lösung hat eine charakteristische, blaugrüne Fluorescenz. Lässt sich im Wasserstoffatome, unter nur geringer Zersetzung, sublimiren. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Resorcin und Essigsäure. $C_{14}H_{12}O_4 + 2H_2O = 2C_6H_6O_2 + C_2H_4O_2$.

Acetyloreoselin $C_{16}H_{14}O_5 = C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_4$. *D.* Durch Erhitzen von Oreoselin mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (HLASIWETZ, WEIDEL). — Feine, kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°.

Isovaleryloreoselin $C_{19}H_{20}O_5 = C_{14}H_{11}(C_5H_9O)O_4$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 95—97° (H., W.). Zerfällt, beim Erwärmen im Salzsäurestrome, in Oreoselin und Isovalerylchlorid.

Oreoselon $C_{14}H_{10}O_3$. *B.* Beim Behandeln von Athamantin mit Salzsäuregas (SCHNEDERMANN, WINCKLER, *A.* 51, 320). $C_{24}H_{30}O_7 = C_{14}H_{10}O_3 + 2C_5H_{10}O_2$ (Valeriansäure). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Das geschmolzene Oreoselon scheidet sich aus den Lösungen amorph ab. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. Wenig löslich in verdünnter Kalilauge.

11. Baphiin $C_{12}H_{10}O_4$. *V.* Im Holze von Baphia nitida (ANDERSON, *J.* 1876, 896). — Blätter, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in CS_2 und Benzol, unlöslich in Wasser. Geht, durch Kochen mit wässriger Kalilauge, in unlösliches **Baphinitin** $(C_4H_4O)_x$ über; führt man das Kochen bei Luftabschluss aus, so entstehen Baphinitin, **Baphiniton** $C_{26}H_{26}O_6$ und ein bei 164,1° schmelzender Körper. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird **Baphiasäure** $C_{24}H_{22}O_{10}$ (?) gebildet, die sich leicht in Alkohol und Aether löst.

12. Barbatin $C_9H_{14}O$. *V.* In Usnea barbata var. ceratina (HESSE, *A.* 284, 170). Man extrahirt die Flechte mit Ligroïn, verdunstet den Auszug und behandelt den abgepressten Rückstand mit Alkohol, wobei α-Usninsäure ungelöst bleibt. Das gelöste Barbatin wird mit Ligroïn gewaschen. — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 209°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn.

13. Bergenin $C_6H_8O_4$. *V.* In Saxifragaarten (GARREAU, MACHELART, *J.* 1880, 1072). — Krystallinisch. Schmeckt bitter. Löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt, weder beim Behandeln mit verdünnten Säuren, noch mit Fermenten, Glykose.

14. Betulin $C_6H_6O_3$. *V.* In der Birkenrinde (LOWITZ, *Crell's Annalen* 2, 312; HÜNEFELD, *J. pr.* 7, 53; HESS, *A.* 29, 135; MASON, *Berz. Jahresb.* 12, 242; STÄHELIN, HOFSTETTER, *A.* 51, 79). — *D.* Die äuſsere, helle Birkenrinde wird durch Auskochen mit Wasser von Gerbstoff u. s. w. befreit, dann getrocknet und wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Man destillirt den Alkohol ab und krystallisirt das ausgeschiedene Betulin zweimal aus $CHCl_3$ und dann aus Alkohol um. — Oder man löst das rothe Betulin in warmer alkoholischer Kalilauge und reinigt es noch einmal durch Umkrystallisiren aus Alkohol (WYLEZINSKY, *Nachrichten vom technologischen Institut in St. Petersburg*, 1877, 351). — Krystallbüschel, aus glänzenden, feinen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 251 bis 252° (W.), 258° (kor.) (HAUSMANN, *A.* 182, 369). Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung,

in langen Nadeln. Bei starkem Erhitzen entwickelt es nach Juchten riechende Dämpfe. Löslich in 148,5 Thln. kaltem und in 23,4 Thln. siedendem Alkohol (von 98 %), in 250,5 Thln. kaltem und in 32,5 Thln. siedendem Aether, in 20 Thln. siedendem Chloroform, in 417 Thln. kaltem und in 32,5 Thln. siedendem Benzol (H.). Es lösen bei 15° 100 ccm Chloroform 1,38 g, 100 ccm Aether 0,65 g und 100 ccm Alkohol (von 90 %) 0,38 g Betulin (W.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroïn, fast gar nicht in CS_2; leicht löslich in Essigäther und in heifsem Eisessig. Das bei 100° getrocknete Betulin geht bei 120—130° in das Anhydrid $C_{36}H_{58}O_2$ über (W.). Betulin wird, beim Kochen mit Kalilauge, nicht verändert; Natriumamalgam ist darauf ohne Wirkung. Bei der trockenen Destillation entstehen Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt von 160 bis oberhalb 300° steigt. Sie absorbiren an der Luft Sauerstoff und verharzen; sie entsprechen der Formel $(C_{10}H_{16})x$, die sehr nahe übereinstimmend mit der Formel $C_{36}H_{54} = C_{36}H_{60}O_3 - 3H_2O$ (W.). Bei der Destillation von Betulin mit P_2O_5 entstehen bei 140° bis über 300° siedende Oele, von denen der bei 245—250° übergehende Antheil der Formel $C_{11}H_{16}$ entspricht (Paternò, Spica, *B.* 11, 153). Auch beim Behandeln mit P_2S_5 resultirt ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen; das Hauptprodukt siedet bei 250—255° und entspricht vielleicht der Formel $C_{12}H_{18}$ (Franchimont, *B.* 12, 8). Von Salpetersäure wird Betulin zu Betulinamarsäure oxydirt, von CrO_3 zu Betulinsäure.

Diacetat $C_{40}H_{64}O_5 = C_{36}H_{58}(C_2H_3O)_2O_3$. *D.* Durch Erhitzen von Betulin mit Essigsäureanhydrid auf 125° (Hausmann; Wylezinsky). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 217° (H.). Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, in Betulin und Essigsäure.

Betulinamarsäure $C_{36}H_{52}O_{16}$. *D.* Man löst Betulin in 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) und verdunstet die Lösung zur Trockne (Hausmann). — Scheidet sich, aus der Lösung in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), krystallinisch ab. Sehr schwer löslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Erhitzen auf 110° in das **Anhydrid** $C_{36}H_{48}O_{14}$ über, welches der Säure ähnelt und bei 181° schmilzt. — $K_4.C_{36}H_{40}O_{12}$. *D.* Man verdampft die Lösung von Betulinamarsäure in K_2CO_3 zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol (von 95 %) aus. — Gelbbraune, hygroskopische Masse. Mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ giebt es gelblichweifse Niederschläge: $Ca_2.C_{36}H_{40}O_{12} + Ba_2.C_{36}H_{40}O_{12}$. — Durch Behandeln von Betulinamarsäure mit $CaCO_3$ und Wasser und Verdampfen der Lösung scheidet sich ein flockiges Salz $Ca_2.C_{36}H_{48}O_{16}$ ab. — Aus einer alkoholischen Betulinamarsäurelösung wird durch alkoholisches Bleiacetat ein gelblichweifser Niederschlag $Pb_2.C_{36}H_{48}O_{16}$ gefällt. — $Cu_2.C_{36}H_{48}O_{16}$. Grüner Niederschlag.

Aethylester $C_{44}H_{36}O_{16} = C_{68}H_{48}O_{16}(C_2H_5)_4$. *D.* Durch Erhitzen der Säure mit Alkohol und HCl auf 120° (H.). — Hellbraune Masse. Schmelzp.: 117°. Löslich in Alkalien.

Betulinsäure $C_{36}H_{54}O_6$. *D.* Durch Eintragen von CrO_3 in eine eisessigsaure Betulinlösung (Hausmann). — Weifses Pulver. Schmelzp.: 195°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Pb_3(C_{66}H_{51}O_6)_2$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleiacetat.

15. Calycanthin $C_{18}H_{40}N_6O_{11}$. *V.* In den Samen von Calycanthus glaucus (Wiley, *Am.* 11, 561). — Federförmige Krystalle (aus Aether). Unlöslich in Wasser und Alkohol. Löst sich in koncentrirter Salpetersäure mit grüner Farbe.

16. Calycin $C_{18}H_{12}O_5$. *V.* In den Flechten: Lepra candelaris *Schaerer*, Lepra chlorina *Ach.*, Callopisma vitellinum *Ehrl.*, Gyalolechia aurella *Hoffm.*, Physcia medians *Nylander* und Candelaria concolor *Dicks* (Zopf, *A.* 284, 125; vgl. Hesse, *B.* 13, 1816). Wird aus den Flechten durch Auskochen mit Ligroïn gewonnen. — Rothgelbe Prismen. Schmelzp.: 240°. Sublimirt unverändert. Sehr wenig löslich in kaltem Ligroïn, Aether, Alkohol, Eisessig, etwas besser in $CHCl_3$, und namentlich in heifsem Eisessig. Geht, beim Erwärmen mit Alkalicarbonaten, auch bei längerem Kochen mit $BaCO_3$ und Wasser, unter Wasseraufnahme, in Calycinsäure über, die goldgelb, in Wasser ziemlich leicht und in Aether leicht löslich ist. Beim Erwärmen der Lösungen zerfällt die Säure wieder in Calycin und Wasser. Calycin zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Kalilauge, in Oxalsäure und α-Toluylsäure. $C_{18}H_{12}O_5 + 3H_2O = C_2H_2O_4 + 2C_8H_8O_2$. Essigsäureanhydrid wirkt auf Calycin nicht ein.

17. Cannabinol $C_{18}H_{34}O_2$ (?). *V.* Im „Charras", der harzigen Ausschwitzung des indischen Hanfes (Cannabis indica) (Wood, Spivey, Easterfield, *Soc.* 69, 539). — Flüssig.

Siedep.: 265° bei 20 mm; 315° bei 100 mm. Spec. Gew. = 1,0424 bei 18°; 1,009 25 bei 65°. Sehr beständig. — Giftig.

18. Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4 = \begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CH_2.CO \\ CH_2.CH_2.CH.CO.CO \end{matrix} \Big> O$ (?). *V.* In den spanischen Fliegen (Lytta vesicatoria) bis zu 2 % (Robiquet; Thierry, *A.* 15, 315) und einigen anderen Käfern (Mylabris cichorii u. a. (Warner, *J.* 1857, 566; Ferrer, *J.* 1860, 597; Bluhm, *Z.* 1865, 676). — Nach warmen Tagen, Ende Mai und im Juni, werden die erstarrten Fliegen bei Sonnenaufgang von den Bäumen (Eschen, Hollunder, Jasmin) abgeschüttelt und durch Aetherdämpfe oder CS_2 in Flaschen getödtet. — *D.* Man rührt pulverisirte Canthariden mit $^1/_3$ Thl. gebrannter Magnesia zum Brei an, den man im Wasserbade zur Trockne bringt. Den Rückstand übersättigt man mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, das zurückgebliebene Cantharidin mit CS_2 gewaschen und aus $CHCl_3$ oder Alkohol umkrystallisirt (Bluhm). Darstellung nach Dietrich, *J.* 1880, 1004. — Trimetrische Tafeln (Marignac, *J.* 1855, 755; Haushofer, *J.* 1882, 366). Schmelzp.: 218° (kor.) (Piccard, *B.* 10, 1504); Dampfdichte = 6,5 (gef.) (Piccard). Löslich in 30 000 Thln. kaltem und in 15 000 Thln. heifsem Wasser, dem 1 % Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,84) zugesetzt ist; leicht löslich in Ameisensäure, namentlich in starker (Dieterich, *Fr.* 23, 283; 25, 251). Es lösen bei 18° 100 Thle. Alkohol (92 %) — 0,03 Thle.; 100 Thle. CS_2 — 0,06 Thle; 100 Thle. Aether — 0,11 Thle.; 100 Thle. Benzol — 0,20 Thle.; 100 Thle. $CHCl_3$ — 1,20 Thle. Cantharidin (Bluhm). Zieht auf der Haut Blasen. Liefert mit alkoholischem Ammoniak bei 180° Cantharidinimid $C_{10}H_{13}NO_3$ (s. u.). Liefert mit NH_3O Cantharidoxim $C_{10}H_{13}NO_4$. Phenylhydrazinacetat erzeugt Cantharidinphenylhydrazon und einen Körper $C_{16}H_{20}N_2O_4$. Beim Kochen mit Natrium und Alkohol entsteht der Körper $C_{10}H_{14}O_3$. Bei längerem Kochen mit Alkalien geht das Cantharidin, unter Wasseraufnahme, in Cantharidinsäure $C_{10}H_{14}O_5$ über. Beim Erhitzen mit P_2O_5 liefert Cantharidin glatt o-Xylol. $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_{10} + CO + CO_2 + H_2O$. Von HJ (und ebenso von SO_3HCl) wird Cantharidin in Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$ umgewandelt; gleichzeitig entsteht ein jodhaltiger Körper $C_{10}H_{12}J_2O_3$. Verbindet sich direkt mit Aethylendiamin; beim Erhitzen damit entsteht eine Base $C_{12}H_{18}N_2O_3$ und ein indifferenter Körper $C_{11}H_{14}N_2O_3$. Ebenso entsteht mit o-Phenylendiamin der indifferente Körper $C_{16}H_{16}N_2O_2$.

Aethylendiamincantharidin $C_2H_8N_2.C_{10}H_{12}O_4$. Scheidet sich aus beim Kochen von Cantharidin mit (1 Mol.) Aethylendiamin und (20 Thln.) absol. Alkohol (Anderlini, *G.* 23 [1] 130). Schmilzt bei 195° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Cantharidinsäure $C_{10}H_{14}O_5 = C_8H_{13}O_2.CO.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Cantharidin mit Alkalien. — Die freie Säure ist sehr unbeständig: erwärmt man ihre wässrige Lösung auf 60—70°, so zerfällt sie in Cantharidin und Wasser. Erhitzt man das cantharidinsaure Alkali mit Natronkalk, so entweichen Cantharen C_8H_{12}, o-Xylol und acetonartige Körper (Piccard, *B.* 12, 580). Beim Versetzen der cantharidinsauren Salze mit Säuren scheidet sich wieder Cantharidin aus.

Cantharidinsaure Salze: Masing, Dragendorff, *Z.* 1868, 308. Die von Masing und Dragendorff früher (*Z.* 1867, 464) beschriebenen Salze haben wahrscheinlich meist freies Cantharidin beigemengt erhalten. — $NH_4.C_{10}H_{13}O_5$. *D.* Durch Verdampfen einer Lösung von Cantharidin in NH_3 im Vakuum (Masing, *J.* 1872, 841). — $(NH_4)_2.C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$. — $K_2.C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$. — $Cd.C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$. — $Cu.C_{10}H_{12}O_5 + K_2.C_{10}H_{12}O_5 + 2H_2O$. Wird durch Versetzen des Kaliumsalzes mit Kupferacetat in kleinen, blauen Krystallen erhalten. — $Ag_2.C_{10}H_{12}O_5 + 2H_2O$. Das im Vakuum getrocknete Salz hält $1H_2O$ (Homolka, *B.* 19, 1083).

Dimethylester $C_{12}H_{18}O_5 = C_{10}H_{12}O_5(CH_3)_2$. *B.* Aus dem (bei 100° (entwässerten) Silbersalz und CH_3J bei 100° (Homolka, *B.* 19, 1083). — Grofse, glänzende, flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Alkohol und in kochendem Aether.

Cantharidinimid $C_{10}H_{13}NO_3$. *B.* Bei 7—8stündigem Erhitzen auf 160° von (1 Thl.) Cantharidin mit (8—10 Thln.) alkoholischem Ammoniak (Anderlini, *G.* 19, 457). — Kleine, monokline (Negri, *G.* 19, 458) Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 200—201°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absol. Alkohol. Wird, durch Aufkochen mit Alkalien, nicht verändert. Mit PCl_3O entsteht die Verbindung $C_{10}H_{11}NO_2$.

Verbindung $C_{10}H_{11}NO_2$. *B.* Bei $2^1/_2$stündigem Kochen von 4 g Cantharidinimid mit 14 g $POCl_3$ (Anderlini, *G.* 23 [1] 126). Man giefst in Wasser. — Monokline (Negri, *G.* 23 [1] 127) Prismen und Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°.

Cantharidinmethylimid $C_{11}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{12}O_3.N.CH_3$. *B.* Aus Cantharidinimid, CH_3J, Holzgeist (+ Na_2CO_3) bei 100° (Anderlini, *B.* 24, 1994). Aus Cantharidin, Methyl-

amin (+ Holzgeist) bei 140—150° (A.). — Trimetrische (NEGRI, *B.* 24, 1994) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Unzersetzt flüchtig.

Cantharidinäthylimid $C_{12}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{12}O_3.N.C_2H_5$. *B.* Wie Cantharidinmethylimid (ANDERLINI, *G.* 19, 462). — Trimetrische (NEGRI, *G.* 19, 463) Krystalle. Schmelzp.: 105°.

Cantharidinisoamylimid $C_{15}H_{23}NO_3 = C_{10}H_{12}O_3.N.C_5H_{11}$. Schmelzp.: 46° (ANDERLINI). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Cantharidinallylimid $C_{13}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{12}O_3.N.C_3H_5$. Monokline (NEGRI, *G.* 19, 465) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 80° (ANDERLINI). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Cantharidinphenylimid $C_{16}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{12}O_3.N.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen auf 210—220° von 2 g Cantharidin mit 3 g Anilin und 12 ccm Benzol (ANDERLINI, *G.* 19, 466). — Monokline (NEGRI, *G.* 19, 467) Krystalle. Schmelzp.: 129°.

Cantharidin-α-Naphtylimid $C_{20}H_{19}NO_3 = C_{10}H_{12}O_3.N.C_{10}H_7$. Monokline (NEGRI, *G.* 19, 468) Krystalle. Schmelzp.: 230—232° (ANDERLINI).

Cantharidinacetimid $C_{12}H_{15}NO_4 = C_{10}H_{12}O_3.N.C_2H_3O$. *B.* Aus Cantharidinimid und Essigsäureanhydrid bei 200° (ANDERLINI). — Schmelzp.: 148°. Wird, schon durch Kochen mit Wasser, verseift.

Verbindung $C_{11}H_{14}N_2O_3$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von 2 Mol. nicht gepulvertem Cantharidin mit 1 Mol. Aethylendiamin und (20 Thln.) absol. Alkohol (ANDERLINI, *G.* 23 [1] 132). Man verjagt den Alkohol und übergiefst den Rückstand mit kaltem Wasser, wobei sich die Base $C_{12}H_{18}N_2O_3$ löst und die Verbindung $C_{11}H_{14}N_2O_3$ zurückbleibt. — Perlmutterglänzende, monokline (NEGRI, *G.* 23 [1] 133) Tafeln und Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 218—220°.

Base $C_{12}H_{18}N_2O_3$ (?). *B.* Beim Erhitzen von frisch gefälltem (aus der Lösung in konc. HNO_3 durch Wasser) Cantharidin mit Aethylendiamin und absol. Alkohol, im Rohr, auf 100° (s. Verbindung $C_{11}H_{14}N_2O_2$) (ANDERLINI). — Krystalle. Schmelzp.: 94 bis 95°. Aeufserst leicht löslich in Wasser u. s. w. Starke Base. — $C_{12}H_{18}N_2O_3.HCl$. Trikline (NEGRI, *G.* 23 [1] 135) Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{12}H_{18}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, glänzende Tafeln (aus heifsem Wasser). Zersetzt sich bei 257°, ohne zu schmelzen.

o-Phenylendiaminderivat $C_{16}H_{16}N_2O_2$. *B.* Bei 5stündigem Kochen von Cantharidin mit o-Phenylendiamin und (6 Thln.) Eisessig (ANDERLINI, *G.* 23 [1] 138). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 163°. Unlöslich in verd. Säuren.

3,4-Toluylendiaminderivat $C_{17}H_{18}N_2O_2$. *B.* Bei 7stündigem Kochen von Cantharidin mit 3,4-Toluylendiamin und Eisessig (ANDERLINI, *G.* 23 [1] 139). — Schmelzp.: 180—181°.

Cantharidoxim $C_{10}H_{13}NO_4$. *B.* Bei 8—10stündigem Erhitzen auf 160—180° von (1 Mol.) Cantharidin mit (etwas mehr als 1 Mol.) $NH_3O.HCl$ und (10 Thln.) Alkohol (HOMOLKA, *B.* 19, 1084). Man verdunstet die Lösung, nimmt den Rückstand in 20 Thln. Wasser auf und schüttelt mit Aether aus. — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 166°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von konc. HCl bei 150° glatt in NH_3O und Cantharidin zerlegt. — Ag. $C_{10}H_{12}NO_4$. Vierseitige Prismen.

Methyläther $C_{11}H_{15}NO_4 = C_{10}H_{12}NO_4.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (HOMOLKA). — Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 134°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Cantharidoximsäure $C_{10}H_{15}NO_5$. Wenn man cantharidinsaures Natrium mit überschüssigem $NH_3O.HCl$ und der (entsprechenden Menge) Soda 24 Stunden bei 30—40° stehen lässt, so entsteht cantharidoximsaures Natrium (HOMOLKA). Säuert man die Lösung an, so fällt sofort Cantharidoxim aus.

Cantharidinsäurephenylhydrazid $C_{16}H_{20}N_2O_4 = OH.CO.C_8H_{12}O.CO.N_2H_2.C_6H_5$. *B.* Aus Cantharidin und überschüssigem Phenylhydrazin in der Kälte (SPIEGEL, *B.* 25, 2960). — Schmilzt gegen 100°, erstarrt dann und schmilzt wieder gegen 236° (kor.). Zerfällt allmählich in Cantharidin und Phenylhydrazin.

Cantharidphenylhydrazonhydrat $C_{16}H_{20}N_2O_4 = C_9H_{12}O_3.C(OH).NH.NH.C_6H_5$. *B.* Bei $^1/_4$stündigem Erhitzen auf 100° von (2 Thln.) Cantharidin mit einer Lösung von (3 Thln.) salzsaurem Phenylhydrazin und (4,5 Thln.) Natriumacetat in (30 Thln.) Wasser (SPIEGEL, *B.* 25, 1469). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 194° (kor.). Geht, beim Erhitzen für sich auf 120° oder mit alkoholischem Kali (Anilin, Phenylhydrazin), in Can-

tharidphenylhydrazon über (Sp., *B.* 25, 2960). Liefert, mit Brom und Eisessig, Dibromcantharidinphenylhydrazon und Dibromdiacetylcantharidinphenylhydrazonhydrat.

Cantharidinphenylhydrazon $C_{16}H_{18}N_2O_3 = C_6H_5.N_2H:C_{10}H_{12}O_3$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen von (1 Thl.) Cantharidin mit (4 Thln.) Phenylhydrazin und (2 Thln.) Essigsäure (von 50%) auf 135—140° (Anderlini, *G.* 19, 455). Man krystallisirt das abgepresste Reaktionsprodukt wiederholt aus Alkohol um. — Trimetrische (Negri, *G.* 19, 456) Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 237—238°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aceton.

Dibromcantharidinphenylhydrazon $C_{16}H_{18}Br_2N_2O_3 = C_{10}H_{12}Br_2O_3.N_2H.C_6H_5$. *B.* Aus Cantharidinphenylhydrazon und Brom, beides gelöst in Eisessig (Spiegel, *B.* 26, 140). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 245° (kor.).

Dibromdiacetylcantharidinphenylhydrazonhydrat $C_{20}H_{22}Br_2N_2O_6 = C_{16}H_{16}Br_2N_2O_4(C_2H_3O)_2$. *B.* Entsteht, neben Dibromcantharidinphenylhydrazon, beim Versetzen einer siedenden eisessigsauren Lösung von Cantharidinphenylhydrazonhydrat mit Brom, gelöst in Eisessig (Spiegel, *B.* 26, 140). Man trennt die beiden Körper durch fraktionnirte Krystallisation aus Alkohol. — Rhombische Säulen. Schmelzp.: 194°.

Nitrocantharidinphenylhydrazon $C_{16}H_{17}N_3O_5 = C_{16}H_{17}(NO_2)N_2O_3$. *B.* Man tröpfelt konc. Salpetersäure bei 0° in eine Lösung von Cantharidinphenylhydrazon in Eisessig (Spiegel, *B.* 26, 141). — Canariengelbe, seideglänzende Nadeln (aus Aceton + Alkohol). Schmilzt nicht bei 320—330°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Giebt mit salzsaurem $SnCl_2$ Cantharidinimid.

Dinitrocantharidinphenylhydrazon $C_{16}H_{16}N_4O_7 = C_{16}H_{16}N_2O_3(NO_2)_2$. *B.* Entsteht, neben Mononitrocantharidinphenylhydrazon, aus Cantharidinphenylhydrazon und rauchender HNO_3, bei 0° (Spiegel, *B.* 26, 141). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Viel leichter löslich in Alkohol als das Mononitroderivat. Wird durch die geringste Spur Alkali intensiv roth gefärbt.

Dinitrocantharidinphenylhydrazon $C_{16}H_{16}N_4O_7 = C_{16}H_{16}N_2(NO_2)_2O_3$. *B.* Beim Eintragen von 2 g Cantharidinphenylhydrazon in 20 g abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (Anderlini, *G.* 23 [1] 123). — Gelbe Kryställchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 320°. Unlölich in Alkohol u. s. w. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Cantharidinimid $C_{10}H_{13}NO_3$. Mit Natrium und Alkohol wird Cantharidin zurückgebildet.

Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_{11}O.CO.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Cantharidin mit Jodwasserstoffsäure (Piccard, *B.* 10, 1505; 11, 2121; 19, 1405). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. möglichst fein vertheiltes Cantharidin mit 4 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) $2^1/_2$ Stunden lang auf 100°, verdünnt dann mit Wasser und übersättigt schwach mit NH_3. Man filtrirt, säuert das Filtrat mit verdünnter HCl schwach an und schüttelt kräftig um. Die abermals filtrirte Lösung wird auf 50—60° erwärmt und mit 6 Thln. Bleizucker gefällt. Das Filtrat vom PbJ_2 wird durch H_2S entbleit und eingedampft. Die auskrystallisirte Cantharsäure kocht man mit Benzol aus und krystallisirt sie aus Wasser um (Homolka, *B.* 19, 1086). — Eine Lösung von 2 g Cantharidin in 10 g SO_3HCl bleibt 4 Stunden lang im Exsiccator stehen und wird dann auf Eis gegossen (Anderlini, Ghira, 21 [2] 52). — Grofse, orthorhombische (Negri, *G.* 21 [2] 53) Krystalle (bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung). Schmelzp.: 278° (kor.). Löslich in 120 Thln. kalten und in 12 Thln. siedenden Wassers; äufserst leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether, CS_2, Benzol. Wirkt nicht blasenziehend. Zerfällt, beim Glühen mit CaO, in CO_2 und Cantharen C_8H_{12}. Beim Erhitzen des Baryumsalzes für sich entweichen CO_2, Cantharen und wenig Xylol; im Rückstande bleiben Buttersäure und Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$. Liefert mit NH_3 (bei 150°) das Imid $C_{10}H_{13}NO_3$. Wird von Acetylchlorid bei 135° in Isocantharidin umgewandelt. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Cantharoximsäure $C_{10}H_{13}NO_4$. Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ auf 140° entsteht eine Base $C_{25}H_{32}N_2O$, die sich an der Luft grünlich färbt (Homolka). Verhalten der Cantharsäure gegen PCl_5: Piccard, *B.* 19, 1407. — Starke, einbasische Säure. — $K.C_{10}H_{11}O_4$. Feine Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + xH_2O$. Krystallisirt, aus essigsäurehaltigem Wasser, in langen Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 110°). Kleine, blaue, schwerlösliche Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (H.).

Methylester. Flüssig. Siedep.: 210—220° bei 50 mm (Homolka).

Der **Aethylester** siedet unzersetzt bei etwa 300° (P.).

Imid $C_{10}H_{13}NO_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Cantharsäure mit 56 Thln. alkoholischem NH_3 auf 150° (Anderlini, Ghira, *G.* 21 [2] 56). — Monokline (Negri, *G.* 21 [2] 56) Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°.

Cantharoximsäure $C_{10}H_{13}NO_4$. *B.* Bei 3—4tägigem Erwärmen auf 80° von cantharsaurem Natrium mit überschüssigem $NH_3O.HCl$ und (der berechneten Menge) Soda (Homolka, *B.* 19, 1087). Man übersättigt das Produkt mit verd. H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Blättchen (aus Wasser). Monokline (Negri, *G.* 21 [2] 55) Täfelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 175—180° (H.); 166° (Anderlini, Ghira).

Verbindung $C_{10}H_{14}O_3$. *B.* In eine kochende Lösung von 2 g Cantharidin und 40 ccm absol. Alkohol trägt man allmählich 10 g Natrium und noch 40—50 ccm absol. Alkohol ein (Anderlini, *G.* 23 [1] 122). Man verdünnt mit Wasser, verjagt den Alkohol, säuert den Rückstand mit HCl an und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus. Man verdunstet den ätherischen Auszug, löst den Rückstand in Benzol und fällt fraktionnirt durch Ligroïn. — Krystalle (aus Wasaer). Schmelzp.: 129°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Verbindung $C_{10}H_{12}J_2O_3$. *B.* Aus Cantharidin und HJ (Piccard, *B.* 12, 577). — Feine Nadeln (aus Alkohol); grofse, trikline (?) Krystalle (aus Benzol oder $CHCl_3$). Schmelzp.: 131°. Sehr leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, schwer löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Kalilauge (Trennung von Cantharsäure). Zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in CO_2, HJ und Cantharen. $C_{10}H_{12}J_2O_3 + H_2O = C_8H_{12} + 2CO_2 + 2HJ$.

Isocantharidin $C_{10}H_{12}O_4$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 135° von 1 Thl. Cantharsäure mit 3 Thln. Acetylchlorid (Anderlini, Ghira, *G.* 21 [2] 58). — Monokline (Negri, *G.* 21 [2] 59) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 75—76°. — $Ba.C_{10}H_{12}O_5 + 5H_2O$ (im Vakuum). Kryställchen, erhalten durch Kochen von Isocantharidin mit Bariumacetat. Verliert bei 120° $2H_2O$. — $Ag_2.C_{10}H_{12}O_5 + 3H_2O$ (im Vakuum). Niederschlag, erhalten durch Kochen von Isocantharidin mit Wasser und darauf folgenden Zusatz von NH_3 und $AgNO_3$.

Isocantharidinsäuredimethylester $C_{12}H_{18}O_5 = C_{10}H_{12}O_5(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalze $Ag_2.C_{10}H_{12}O_5$ und CH_3J (A., Gh., *B.* 24, 1999). — Schmelzp.: 81—82°.

19. Capsaicin $C_9H_{14}O_2$. *V.* Im spanischen Pfeffer (die Früchte von Capsicum annuum) (Thresch, *J.* 1878, 958). Wird daraus durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen; man reinigt es durch Lösen in Kalilauge, Fällen der Lösung mit CO_2 und Behandeln des Niederschlages mit Ligroïn. Das in das Ligroïn übergegangene Capsicin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzp.: 59°; verdampft unzersetzt bei 115,5° (Thresh, *J.* 1876, 894). Liefert, bei der Oxydation, Oxalsäure, Bernsteinsäure, eine fast unlösliche, krystallinische Säure und ein Oel. Chlor wirkt substituirend. Verbindet sich mit Metalloxyden.

20. Cardol $C_{21}H_{30}O_2$. *V.* In dem Pericarpium der Früchte von Anacardium occidentale (Staedeler, *A.* 63, 141). — *D.* Man befreit Anacardiumnüsse von ihren Kernen und zieht die Fruchthüllen mit Aether aus. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und dann, nach dem Lösen in 15—20 Thln. Alkohol, mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat digerirt, wobei Anacardsäure abgeschieden wird, und Cardol in Lösung bleibt. — Farbloses Oel; spec. Gew. = 0,978 bei 23°. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Neutral. Leicht löslich in Vitriolöl mit intensiv rother Farbe. Wirkt blasenziehend. — $Pb(C_2H_3O_2).C_{21}H_{29}O_2.PbO$. *D.* Durch Fällen einer alkoholischen Cardollösung mit Bleiessig.

21. Carotin $C_{26}H_{38}$ [Ergänzung des in Bd. II, S. 243 Mitgetheilten.] *V.* In der rothen Mohrrübenwurzel (Daucus carota) (Wackenroder, *Berz. Jahresber.* 12, 277; Zeise, *A.* 62, 380). In den Blättern verschiedener Pflanzen (Arnaud, *Bl.* 48, 67). — *D.* Die zerriebenen Mohrrüben werden ausgepresst, der Rückstand mit Wasser angerührt und wieder gepresst und die erhaltenen Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Gallustinktur gefällt. Den Niederschlag presst man aus, kocht ihn sechs- bis siebenmal mit dem 5—6fachen Volumen Alkohol (von 80%) (wodurch Hydrocarotin ausgezogen wird), trocknet und behandelt ihn mit CS_2. Der Schwefelkohlenstoff wird gröfstentheils abdestillirt und zum Rückstande das gleiche Volumen absoluten Alkohols gesetzt. Dadurch fällt Carotin aus, das man mit heifsem Alkohol (von 80%) auswäscht (Husemann, *A.* 117, 202). Man kann nur Mohrrüben verarbeiten, welche einen Winter hindurch gelagert haben (Arnaud, *Bl.* 48, 65). — Rothbraune, goldgrünglänzende, quadratische Krystalle. Schmelzp.: 167,8°. Unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in CS_2 und Benzol, schwer in Alkohol, Aether, Ligroïn und $CHCl_3$. Riecht in der Wärme stark nach Veilchenwurzel. Wird an der Sonne sehr bald farblos, ist dann amorph, in Benzol und CS_2 sehr schwer löslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Carotin absorbirt, an der Luft, Sauerstoff. Nimmt

direkt Jod auf. Carotin löst sich langsem in Vitriolöl mit indigblauer Farbe; aus der Lösung wird, durch Wasser, amorphes Carotin in grünen Flocken gefällt, das sich, wie das krystallisirte, in CS_2 mit dunkelrother Farbe löst. Wird in alkoholischer Lösung durch Metallsalze nicht gefällt. Färbt sich durch Schwefligsäuregas dunkel indigblau.

Jodid $C_{26}H_{38}J_2$. *B.* Beim Eintragen von Jod in eine Benzollösung von Carotin (ARNAUD, *Bl.* 48, 65). — Dunkelgrüne, kupferglänzende Krystalle. Fast unlöslich in Aether.

Tetrachlorcarotin $C_{18}H_{20}Cl_4O$ (?). *D.* Durch Ueberleiten von trockenem Chlorgase über Carotin (HUSEMANN). — Farbloses Pulver, leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol und in kochendem Alkohol. Schmelzp.: 120°.

Hydrocarotin $C_{18}H_{30}O$ (?). *V.* Findet sich in sehr kleiner Menge in der Möhre (HUSEMANN, *A.* 117, 206); in der Angelikawurzel (BRIMMER, *A.* 180, 272). — *D.* Siehe Carotin. Das aus den alkoholischen Auszügen der Möhre sich ausscheidende Hydrocarotin wird aus Alkohol (von 80%) umkrystallisirt. Durch Umkrystallisiren aus Aceton kann Hydrocarotin von Carotin getrennt werden (REINITZER, *M.* 7, 598). — Monokline Blätter. Hält $1H_2O$ (REINITZER). Schmelzp.: 137,4° (R.). Für die Lösung von 4,1312 g Substanz in 100 ccm Chloroformlösung ist $[\alpha]_D = -37,4°$ (R.). Giebt mit $CHCl_3$ und H_2SO_4, NHO_3 und NH_3, Essigsäureanhydrid und H_2SO_4, HCl und $FeCl_3$ dieselben Reaktionen wie Cholesterin. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaliem Alkohol, leichter in heifsem, sehr leicht in CS_2, $CHCl_3$, Aether, Benzol. Das amorphe Hydrocarotin ist in CS_2 viel schwerer löslich als das krystallisirte und scheidet sich aus Lösungen immer amorph ab. Wird von Metallsalzen nicht gefällt. Sehr beständig; Säuren, Alkalien und Oxydationsmittel wirken kaum ein.

Ist nach ARNAUD (*Bl.* 46, 488) identisch mit dem Cholesterin der Pflanzen (siehe Bd. II, S. 1075), was REINITZER bestreitet.

Acetylderivat. Kleine Schuppen. Schmelzp.: 127,6° (REINITZER, *M.* 7, 601). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Tetrachlorhydrocarotin $C_{18}H_{26}Cl_4O$. *D.* Man leitet trockenes Chlorgas anhaltend über Hydrocarotin (HUSEMANN). — Weifses Pulver, leicht löslich in Benzol und CS_2. Verliert, beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge, Chlor.

Tribromhydrocarotin $C_{18}H_{27}Br_3O$. Hellgelbes Pulver (HUSEMANN). Leicht löslich in CS_2 und Benzol, sehr schwer in Aether, gar nicht in Alkohol. Giebt an alkoholisches Kali leicht alles Brom ab.

Jodhydrocarotin $C_{18}H_{29}JO$. *D.* Man setzt Hydrocarotin, an der Sonne, Joddämpfen aus (HUSEMANN). — Gelblichweifses Pulver. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Benzol.

22. Caryophyllin $C_{20}H_{32}O_2$. *V.* In den (ostindischen) Gewürznelken (die geschlossenen Blüthenknospen von Caryophyllus aromaticus *L.*). — *D.* Die Gewürznelken werden mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und das ausgeschiedene Caryophyllin aus Alkohol umkrystallisirt (MYLIUS, *Berz. Jahresb.* 22, 452). Man reinigt es durch Behandeln mit Ammoniak (MUSPRATT, *J.* 1850, 510). — Krystalle. Fängt bei 280° zu sublimiren an, ohne zu schmelzen. Geruch- und geschmacklos. Unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether. Wird von Salpetersäure zu Caryophyllinsäure oxydirt. Giebt, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100°, ein **Acetylderivat**, das monokline Krystalle bildet und bei 184° schmilzt (HJELT, *B.* 13, 800). Mit PCl_5 entstehen zwei Chloride $C_{40}H_{63}O_3.Cl$ und $C_{40}H_{63}O_2.Cl_3$; vielleicht ist daher die Formel des Caryophyllins zu verdoppeln (HJELT).

Caryophyllinsäure $C_{20}H_{32}O_6$. *D.* Man trägt Caryophyllin in rauchende Salpetersäure ein, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2), löst sie in NH_3, fällt die Lösung durch HCl und reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser (E. MYLIUS, *B.* 6, 1053). — Kann nur aus Salpetersäure in Krystallen erhalten werden; scheidet sich aus anderen Lösungsmitteln amorph aus. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. — $Na_2.C_{20}H_{30}O_6$. Pulver; die wässrige Lösung schäumt wie Seifenwasser. — $Ba.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher, gelber, pulveriger Niederschlag.

23. Cascarillin $C_{12}H_{18}O_4$. *V.* In der Cascarillarinde (von Croton Eluteria) (E. und C. MYLIUS, *B.* 6, 1051). Wird der Rinde, durch Auskochen mit Wasser, entzogen. — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Schmeckt sehr bitter. Nicht

flüchtig. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 0,127 Thle.; 100 Thle. Alkohol lösen bei 8° 3,33 Thle. Löst sich mit dunkelrother Farbe in Vitriolöl; Wasser fällt aus der Lösung grüne Flocken. Verändert sich nicht beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. Brom und Salpetersäure wirken substituirend ein.

24. Cascarin $C_{12}H_{10}O_5$. *V.* In der Rinde von Cascara sagroda (Rhamnus Purshiana) (Leprince, *B.* 25 [2] 730). — Identisch mit Rhamnetin?

25. Ceratophyllin. *V.* In der Flechte Parmelia ceratophylla var. physodes (Hesse, *A.* 119, 365). — *D.* Die mit kaltem Wasser abgewaschene Flechte wird mit klarem Kalkwasser extrahirt, die Lösung mit HCl gefällt, der Niederschlag mit Alkohol (von 75 %) und dann mit Sodalösung ausgekocht. Das aus der Sodalösung auskrystallisirte Ceratophyllin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Dicke Prismen. Schmelzpunkt: 147°. In heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette, mit wenig Chlorkalk eine blutrothe Färbung. Wird durch Metallsalze nicht gefällt.

26. Cerin $C_{29}H_{48}O_4$ (?). *V.* In der Rinde der Korkeiche (Quercus suber *L.*) (Chevreul; Doepping, *A.* 45, 286). — *D.* Man zieht die zerkleinerte Rinde mit Aether oder starkem Weingeist aus und krystallisirt das ausgeschiedene Cerin wiederholt aus Weingeist um (Doepping). — Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Kalilauge; wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Salpetersäure oxydirt zu

Cerinsäure $C_{13}H_{20}O_4$ (?). Gelbbraune, wachsartige Masse (Doepping). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien. Wird durch Bleisalze nicht gefällt.

Nach Kügler (*J.* 1884, 1461) zieht $CHCl_3$ aus dem Kork ein Cerin $C_{20}H_{32}O$ aus, das in Nadeln krystallisirt, bei 250° schmilzt und sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 löst. Aus dem mit $CHCl_3$ erschöpften Korke nimmt alkoholisches Kali, aufser anderen Stoffen, noch **Phellonsäure** $C_{22}H_{42}O_3$ auf, die bei 96° schmilzt, sich nicht in Wasser löst, wohl aber in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

27. Characin. *V.* In Algen (Chara foetida u. a.) (Phipson, *J.* 1879, 578). — *D.* Man lässt Palmella cruenta 36 Stunden in Wasser liegen und schüttelt dann das Wasser mit Aether aus. — Amorph, fettig. Riecht intensiv sumpfig. Verflüchtigt sich an der Luft. Schwimmt auf Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Nicht verseifbar, liefert aber beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, eine bei 83° schmelzende, wachsartige Substanz.

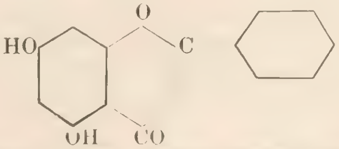
28. Bestandtheile der **Chekenblätter** (Myrtus Cheken) (Weiss, *B.* 21 [2] 840). — 1. **Chekenon** $C_{20}H_{22}O_4$. Schmelzp.: 204—205°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w.

2. **Chekenin** $C_{12}H_{11}O_3$ (?). Schmelzp.: 224—225°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether.

Das **Acetylderivat** $C_{12}H_{10}O_3.C_2H_3O$ schmilzt bei 142°.

3. **Chekenitin** $C_{11}H_7O_6 + H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 300°.

29. Chimaphilin. *V.* In Blättern und besonders in Stengeln von Pirola (Chimaphila) umbellata (Fairbank, *J.* 1860, 547). Kann der Pflanze, durch Extraktion mit verdünntem Alkohol oder durch Destillation mit Wasser, entzogen werden. — Lange, goldgelbe Nadeln. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird durch koncentrirte Salpetersäure und Salzsäure nicht angegriffen.

30. Chrysin, 1,3-Dioxyflavon $C_{15}H_{10}O_4$ = . *V.* In den Knospen verschiedener Pappelarten, besonders in den frischen Winter- und Herbstknospen der nordamerikanischen Art Populus monolifera s. balsamifera (Piccard, *B.* 6, 884). — *D.* Der alkoholische Auszug von 100 Thln. frischer Knospen wird mit der alko-

holischen Lösung von 12 Thln. krystallisirtem Bleizucker bei 70° versetzt, nach 24 Stunden filtrirt, das Filtrat durch H_2S entbleit und abdestillirt. Das ausgeschiedene Harz löst man in wenig kochendem Alkohol und reinigt das auskrystallisirte Chrysin durch Auskochen erst mit wenig absolutem Alkohol, dann mit Aether, CS_2 und Benzol. Man erhitzt es nun zum Schmelzen, löst in Alkohol und entfernt Beimengungen durch einige Tropfen Bleiessig. — Hellgelbe, dünne, glänzende Tafeln. Schmelzp.: 275°. Sublimirt unzersetzt in feinen Nadeln. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn; ziemlich reichlich in kochendem Eisessig und Anilin, weniger in Aether; löslich in 180 Thln. kalten und in 50 Thln. heifsen Alkohols. Leicht löslich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schmutzig violett gefärbt; sie giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels und ebenso in wenig Essigsäure leicht löslich ist. Bildet leicht Substitutionsprodukte. Mit HNO_3 entstehen, aufser Nitrochrysin, Oxalsäure und Benzoësäure. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Acetophenon, Essigsäure, Benzoësäure und Phloroglucin (PICCARD, *B.* 7, 888). $C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O = C_2H_4O_2 + C_7H_6O_2 + C_6H_6O_3$ und $C_{15}H_{10}O_4 + 2H_2O = CO_2 + C_6H_6O_3 + CH_3.CO.C_6H_5$.

Dibromchrysin $C_{15}H_8Br_2O_4$. *D.* Durch Vermischen einer Chrysinlösung mit überschüssigem Brom (PICCARD, *B.* 6, 886). — Glänzende, hellgelbe, verfilzte Masse.

Dijodchrysin $C_{15}H_8J_2O_4$. *D.* Durch Versetzen einer alkoholischen Chrysinlösung mit Jod und einigen Tropfen Jodsäure (PICCARD). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich schon bei 100°.

Dinitrochrysin $C_{15}H_8N_2O_8 = C_{15}H_8O_4(NO_2)_2$. *B.* Bei 20—30 Minuten langem Kochen von Chrysin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (DARIER, *B.* 27, 21; vgl. PICCARD, *B.* 6, 888). — Rosenrothe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 272°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Natronlauge. — $K_2.C_{15}H_6N_2O_8 + H_2O$ (bei 100°). — $Ca.C_{15}H_6N_2O_8$ (bei 140°). Niederschlag.

Chrysinmethyläther, Tectochrysin $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3O.C_{15}H_9O_3$. *V.* In den Pappelknospen (PICCARD, *B.* 6, 890). — *B.* Beim Behandeln von Chrysin mit Aetzkali und Methyljodid (PICCARD, *B.* 10, 176). — Schwefelgelbe, dicke, monokline Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 163—164° (PICCARD, *B.* 7, 891). In Alkohol viel weniger löslich als Chrysin, leicht löslich in Benzol und äufserst leicht in $CHCl_3$ (Trennung von Chrysin). Leicht löslich in Benzol und CS_2, unlöslich in Alkalien. Wird von Kali viel schwerer zerlegt als Chrysin; dabei entstehen Acetophenon, Essigsäure und Benzoësäure.

Dibromtectochrysin $C_{16}H_{10}Br_2O_4$ (P., *B.* 6, 892).

Chrysinäthyläther $C_{17}H_{14}O_4 = C_2H_5O.C_{12}H_9O_3$. Lange, seideglänzende, dünne Nadeln. Schmelzp.: 146° (PICCARD, *B.* 10, 177).

Isoamyläther $C_{20}H_{20}O_4 = C_5H_{11}O.C_{15}H_9O_3$. Dünne Nadeln. Schmelzp.: 125° (P.).

Dibromchrysinisoamyläther $C_5H_{11}O.C_{15}H_7Br_2O_3$. Nadeln (P.).

Acetylchrysinmethyläther $C_{18}H_{14}O_5 = CH_3O.C_{15}H_8O_2(O.C_2H_3O)$. *B.* Aus Chrysinmethyläther und Essigsäureanhydrid (KOSTANECKI, *B.* 26, 2903). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°.

Diacetylchrysin $C_{19}H_{14}O_6 = C_{15}H_8O_2(O.C_2H_3O)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185° (KOSTANECKI, *B.* 26, 2902).

Dinitrodiacetylchrysin $C_{19}H_{12}N_2O_{10} = C_{15}H_6O_2(NO_2)_2(O.C_2H_3O)_2$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 229° (DARIER, *B.* 27, 22). Unlöslich in Alkohol.

31. Chrysophanin. *V.* In den Sennesblättern (BOURGOIN, *J.* 1871, 821). — *D.* Das wässrige, koncentrirte Dekokt der Blätter wird erst mit Alkohol und dann mit Bleizucker gefällt. Man filtrirt, behandelt das Filtrat mit H_2S, dampft zum Syrup ein und vermischt denselben mit Alkohol von 90 %, wobei Chrysophanin zurückbleibt. — Weifs.

32. Cnicin $C_{42}H_{56}O_{15}$. *V.* In den Blättern von Cnicus benedictus *L.* und von C. Calcitrapa (SCRIBE, *A.* 44, 298). — Atlasglänzende Nadeln. Nicht flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Schmeckt sehr bitter. Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe; koncentrirte Salzsäure färbt sich damit grün.

33. Coccognin $C_{20}H_{22}O_8$. *V.* In den Samen von Daphne Mezereum (CASSELMANN, *Z.* 1870, 681). — *D.* Die Samen werden, durch Pressen, von Oel befreit, dann mit Aether, und hierauf mit starkem Alkohol ausgezogen. In den letzteren geht das Coccognin über.

— Farblose Krystalle, die beim Erhitzen nach Cumarin riechen. Sublimirbar. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

34. Columbin $C_{21}H_{22}O_7$. *V.* In der Columbowurzel (von Menispermum palmatum *L.*) (Wittstock, *Berz. Jahresb.* 11, 288), neben Berberin, Columbosäure (Boedeker, *A.* 69, 37) und einer in Alkohol weniger als Columbin löslichen Substanz, die aus Eisessig in, bei 218—220° schmelzenden, Prismen krystallisirt (Paternò, Oglialoro, *B.* 12, 685). — *D.* Die Wurzel wird mit Alkohol (von 75 %) ausgekocht, der alkoholische Auszug zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Wasser angerührt und wiederholt mit Aether geschüttelt. Man verdunstet den Aether und krystallisirt das ausgeschiedene Columbin aus Aether um (Boedeker). — Rhombische Säulen und Nadeln (G. Rose, *P.* 19, 441). Schmelzpunkt: 182° (P., O.). Schmeckt sehr bitter. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, löslich in 30—40 Thln. kochenden Alkohols (W.); reichlich löslich in Essigsäure. Löslich in Kalilauge; beim Kochen mit Kali entsteht eine Säure. Wird nicht gefällt durch Metallsalze.

Columbosäure $C_{21}H_{22}O_6 + H_2O$ (?). *D.* Das trockene alkoholische Extrakt der Columbowurzel wird mit Kalkwasser behandelt und die Lösung mit HCl gefällt (Boedeker). — Amorphes Pulver. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in Essigsäure, leicht in Alkohol. In der alkoholischen Lösung bewirkt Bleizucker einen gelben Niederschlag.

35. Cornin. *V.* In der Wurzelrinde von Cornus florida (Geiger, *A.* 14, 206). — *D.* Die Rinde wird mit kaltem Wasser erschöpft, die Lösung mit feuchtem Bleioxydhydrat zur Trockne verdampft und der Rückstand erst mit Aetheralkohol und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen. — Atlasglänzende Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Schmeckt bitter. Wird nur durch Bleiessig gefällt.

36. Bestandtheile von **Cyclopia-Arten,** aus denen der Cap-Thee, Buch-Thee, Honigthee (am Cap der guten Hoffnung) bereitet wird (Greenish, *J.* 1881, 1019). 1. **Cyclopin** $C_{25}H_{28}O_{13} + H_2O$. Wird durch verdünnte Säuren gespalten in Zucker und **Cyclopiaroth.** $C_{25}H_{28}O_{13} + 3H_2O = C_{19}H_{22}O_{10} + C_6H_{12}O_6$.

2. **Cyclopiofluorescin** $C_{14}H_{18}O_{12}$. Krystallinisch. Fluorescirt in alkalischer Lösung grün.

3. **Oxycyclopin** $C_{25}H_{30}O_{16}$. Wird durch verdünnte Säuren gespalten in Zucker und **Oxycyclopiaroth.** $C_{25}H_{30}O_{16} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{19}H_{22}O_{12}$.

37. Bestandtheile der **Ditarinde** (von Echites scholaris *L.*) (Jobst, Hesse, *A.* 178, 58).

1. **Echikautschin** $C_{25}H_{40}O_2$. *D.* Die Ditarinde wird mit Ligroïn ausgezogen, das Ligroïn abdestillirt und der Rückstand so oft mit Alkohol ausgekocht, bis aus der alkoholischen Lösung, beim Erkalten, keine Krystalle mehr sich abscheiden. Das ungelöste Echikautschin wäscht man mit kaltem Ligroïn. — Bernsteingelbe, zähe Masse. Wird unter 0° spröde. Spurenweise löslich in heifsem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Aether, Ligroïn und Benzol. Unlöslich in Kalilauge; wird von schmelzendem Kali wenig angegriffen.

2. **Echicerin** $C_{30}H_{48}O_2$. *D.* Krystallisirt aus der alkoholischen Lösung, welche bei der Darstellung des Echikautschins gewonnen wird, gemischt mit Echitin aus. Durch wenig Ligroïn wird dem Gemische vorzugsweise Echicerin entzogen. Man krystallisirt dasselbe wiederholt aus Alkohol um. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 157°. Aeufserst leicht löslich in Aether, Ligroïn, $CHCl_3$, Benzol; löslich bei 15° in 1990 Thln. Alkohol (von 80 %). Rechtsdrehend; für die Lösung in Aether (spec. Gew. = 0,72) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +63,75°$. Wird weder von alkoholischem, noch schmelzendem Kali angegriffen. Brom wirkt substituirend. Natrium, in die warme Lösung von Echicerin in Ligroïn eingetragen, erzeugt allmählich Echicerinsäure.

Aus der Milch des amerikanischen Kuhbaumes (Galactodendron americanum *Kth.*, Palo de vaca) isolirte Heintz (*P.* 65, 240) ein Harz, das die Zusammensetzung und auch die Eigenschaften des Echicerins besitzt. — Für ein Harz aus dem Milchsafte der in Guyana wachsenden Tabernaemontana utilis fand Heintz genau dieselbe Formel wie für das Echicerin und auch ganz dessen Eigenschaften.

Bromechicerin $C_{30}H_{47}BrO_2$. *D.* Durch Eintragen einer Chloroformlösung von Brom in eine Lösung von Echicerin in $CHCl_3$ (J., H.). — Scheidet sich, aus kochendem Alkohol,

in mattweifsen Kügelchen ab, die allmählich krystallinisch werden. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Echicerinsäure $C_{30}H_{46}O_4$. *D.* Man lässt eine Lösung von Echicerin in Ligroïn längere Zeit bei 60° mit Natrium stehen (J., H.). — Amorph, geruchlos. Leicht löslich in Kalilauge, quillt in Ammoniak auf und löst sich allmählich. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen flockigen Niederschlag.

3. **Echitin** $C_{32}H_{52}O_2$. *D.* Siehe Echicerin. Man löst das rohe Echitin in kochendem Alkohol; beim Erkalten krystallisirt zunächst Echitin und erst später das noch beigemengte Echicerin (J., H.). — Blättchen. Schmelzp.: 170°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, viel weniger in Aether, Aceton und Ligroïn; sehr leicht in $CHCl_3$. Löslich bei 15° in 1430 Thln. Alkohol (von 80%). Rechtsdrehend; für die Lösung in Aether und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = 72,72°$. Indifferent. Wird von schmelzendem Kali kaum angegriffen.

Bromechitin $C_{32}H_{51}BrO_2$. Scheidet sich aus heifsem Alkohol in gallertartigen, kugeligen Massen ab, die allmählich krystallinisch werden. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

4. **Echiteïn** $C_{42}H_{70}O_2$. *D.* Bleibt zum Theil in der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung des Echicerins und scheidet sich theilweise auch mit diesem aus. Durch Lösen des Gemenges in Aceton und langsames Verdunsten werden erst schwere, warzenförmige Krystalle von Echicerin und Echitin und dann leichte Nadeln von Echiteïn erhalten. Man kann diese Krystalle durch Schlämmen trennen. Man wäscht sie mit wenig Ligroïn und krystallisirt sie aus Alkohol um (J., H.). — Nadeln oder Prismen (aus starkem Alkohol). Schmelzp.: 195°. Sehr leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, schwerer in Ligroïn und Aceton. Löslich bei 15° in 960 Thln. Alkohol (von 80%). Rechtsdrehend; für die Lösung in Aether und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +88°$. Indifferent. Wird von schmelzendem Kali kaum angegriffen.

Tribromechiteïn $C_{42}H_{67}Br_3O_2$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine Chloroformlösung von Echiteïn. — Scheidet sich, aus kochendem Alkohol, als Gallerte ab und ist getrocknet ein gelbes Pulver.. Schmelzp.: 150°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aether. Wird von Kalilauge nicht angegriffen.

5. **Echiretin** $C_{35}H_{56}O_2$. Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Echiteïns u. s. w. und scheidet sich, beim Verdampfen derselben, ölig ab. Man löst es in Aceton, lässt die Lösung an der Luft stehen und filtrirt, sobald sich, aufser dem Oele, Krystalle (Echiteïn) abzuscheiden beginnen (J., H.). — Trocknet zu einer amorphen Masse ein. Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn, kochendem Aceton und heifsem Alkohol. Rechtsdrehend; in Aether gelöst und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +54,82°$.

Aus der Milch des Kuhbaumes isolirte Heintz (s. oben) ein Harz, welches dieselbe Zusammensetzung und auch die gleichen Eigenschaften wie Echiretin besafs.

38. Drimin $C_{13}H_{14}O_4$. *V.* In der Rinde von Drimys granatensis *L.* (Hesse, *A.* 286, 370). — Krystallpulver. Schmilzt gegen 256° unter Dunkelfärbung. Leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, Ligroïn, NH_3 und Natronlauge.

Drimol $C_{28}H_{58}O_2$. *V.* In den Blättern von Drimys granatensis *L.* (Hesse, *A.* 286, 373). — Nadeln und mikroskopische Krystalle (aus heifsem Alkohol). Schmelz-p.: 73—74°. Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und heifsem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, Natronlauge und Salzsäure.

Acetylderivat $C_{30}H_{60}O_3 = C_{28}H_{57}O_2.C_2H_3O$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Drimol mit Essigsäureanhydrid auf 85° (Hesse). — Blättchen. Schmelzp.: 42—43°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und heifsem Alkohol.

Drimoljodid $C_{28}H_{57}JO$. *B.* Beim Erhitzen von Drimol mit HJ (spec. Gew. = 1,7) (Hesse). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 47°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und heifsem Eisessig.

39. Elaterin $C_{20}H_{28}O_5$. *V.* In den Früchten von Ecbalium Elaterium *Rich.* (Paris; Morrus, *A.* 2, 366). — *D.* Elaterin (Elaterium nigrum, der ausgepresste und eingedickte Saft der Früchte) wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung — um Harze zu entfernen — mit Ligroïn geschüttelt und dann verdampft (Power, *J.* 1875, 829). — Sechsseitige Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 200° (Zwenger, *A.* 43, 360). Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol.

Wird nicht gefällt durch Metallsalze. Versetzt man die Lösung einiger Elaterinkrystalle in 1—2 Tropfen flüssiger Carbolsäure mit 2—3 Tropfen Vitriolöl, so entsteht eine intensiv karminrothe Färbung, die sich in Orange und, nach einiger Zeit, in Scharlach verwandelt (LINDO, *Fr.* 17, 500). Reaktionen des Elaterins: JOHANNSON, *Fr.* 24, 156.

40. Erythrocentaurin $C_{27}H_{24}O_8$. *V.* Im Tausendgüldenkraut (Erythraea centaurium) (MÉHU, *Z.* 1866, 336) und in Er. chilensis (MÉHU, *J.* 1870, 877). — *D.* Die Pflanze wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung zum Syrup verdunstet und dieser mit dem 4—5fachen Gewicht an Alkohol behandelt. Man verdunstet die alkoholische Lösung und schüttelt den Rückstand wiederholt mit 4 Vol. Aether. Die aus dem Aether ausgeschiedenen Krystalle löst man in 40 Thln siedenden Wassers und krystallisirt sie noch einmal aus Aether um. — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 136°. Nicht flüchtig. Inaktiv; geruch- und geschmacklos. In säurehaltigem Wasser leichter löslich als in reinem. Löslich in 35 Thln. siedendem und in 1630 Thln. kaltem Wasser; in 48 Thln. Alkohol (von 86%) bei 15°; in 245 Thln. Aether, in 13 Thln. $CHCl_3$; leicht löslich in Benzol und CS_2. Färbt sich am Sonnenlichte bald roth; durch Schmelzen oder Umkrystallisiren verschwindet die Rothfärbung. Wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

41. Eupatorin $C_{20}H_{25}O_{36}$ (?). *V.* In Eupatorium perfoliatum (SHAMEL, *Am.* 14, 224). — Zersetzt sich bei 250°. Unlöslich in Wasser. Giftig. — $C_{20}H_{25}O_{36}.HNO_3$. Prismen und Tafeln. Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in Wasser.

42. Euphorbon $C_{15}H_{24}O$. *V.* Im Euphorbiumharz (FLÜCKIGER, *J.* 1868, 809). — *D.* Gröblich gepulvertes Euphorbium wird in der Kälte mit Ligroïn behandelt, die Lösung an der Luft verdunstet und die ausgeschiedenen Krystalle in heifsem Alkohol gelöst. Die erkaltete Lösung wird vom ausgeschiedenen Harze abgegossen und das später auskrystallisirte Euphorbon zweimal aus Aceton umkrystallisirt (HESSE, *A.* 192, 193). — Krystalle. Schmelzp.: 113—114°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, Aceton und Eisessig. Fast unlöslich in Wasser; löst sich bei 17,5° in 59 Thln. Alkohol von 87% (F.). Nicht flüchtig. Rechtsdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = +18,8°$ (H.). Bleibt, beim Schmelzen mit Kali, unverändert. Wird von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Brom wirkt heftig ein.

Nach HENKE (*J.* 1886, 1821) besitzt Euphorbon die Formel $C_{20}H_{36}O$; es schmilzt bei 67—68°; $[\alpha]_D = +15,88°$.

43. Excretin $C_{20}H_{36}O$. *V.* In den Fäces der Menschen (und Thiere) (MARCET, *J.* 1854, 713). — *D.* Je 214 g der frischen Exkremente werden mit 350 ccm und dann nochmals mit 175 ccm Alkohol (von 90%) ausgekocht und die alkoholischen Lösungen, nach achttägigem Stehen, abfiltrirt. Der Niederschlag besteht aus Excretin und einem Salze $Mg.C_{56}H_{113}NO_{11}$. Zum Filtrate giebt man 20 ccm Kalkmilch (1,5 g CaO enthaltend) und 500 ccm Wasser und filtrirt nach 24 Stunden das gefällte Excretin ab. Je 35 g des getrockneten Kalkniederschlages werden zweimal mit einem Gemisch von 75 ccm Alkohol (90%) und 75 ccm Aether ausgekocht, die Lösung 8 Tage lang bei 0° stehen gelassen und dann das Excretin wiederholt aus Alkohol (von 95%) umkrystallisirt (HINTERBERGER, *A.* 166, 213). Ausbeute: 0,016% vom Gewicht der Fäces. — Gelbe, halbkugelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 95—96° (M.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Dibromexcretin $C_{20}H_{34}Br_2O$. *D.* Man übergiefst Excretin mit Brom (HINTERBERGER). — Kugelförmige Krystallaggregate (aus Aetheralkohol). Schwer löslich in Alkohol, leicht in alkoholhaltigem Aether. Schmilzt im Wasserbade.

44. Bestandtheile der **Galgantwurzel.** 1. **Kämpferid** $C_{16}H_{12}O_6 + H_2O$. *V.* Neben Galangin und Alpinin in der Galgantwurzel, Radix Galangae (von Alpinia officinarum *Hanc.*) (China) (JAHNS, *B.* 14, 2385). — *D.* Die Wurzel wird mit Alkohol (von 90%) ausgezogen, der alkoholische Auszug verdunstet und der Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Man destillirt die ätherische Lösung ab und giebt zum Rückstand etwas Wasser. Die, nach einigen Tagen, ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit $CHCl_3$, presst, wäscht sie mit 50procentigem Weingeist, presst sie wieder ab und trocknet. Man krystallisirt sie nun zweimal aus Alkohol (von 90%) um und löst sie dann in 30—40 Thln. heifsem Weingeist (von 75%). Beim Erkalten krystallisirt Kämpferid; das Filtrat, mit 1/5 des Gewichts heifsen Wassers versetzt, giebt eine Ausscheidung von Galangin und Alpinin; gelöst bleibt nur noch Galangin. Das Kämpferid wird wiederholt aus Alkohol (von 90%)

umkrystallisirt und von einem hoch schmelzenden Körper, durch Lösen in möglichst wenig kaltem, absolutem Alkohol, befreit. Galangin und Alpinin werden durch fraktionnirtes Krystallisiren aus absolutem Alkohol geschieden. — Schwefelgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 221—222°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Eisessig, wenig löslich in siedendem Chloroform und Benzol. Löst sich in 400 Thln. kaltem Alkohol (von 90%), leichter in siedendem. Löst sich mit intensiv gelber Farbe in Alkalien, wenig in Soda. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die beim Stehen eine blaue Fluorescenz annimmt. Löst sich in rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe, die, auf Zusatz überschüssiger Säure, in roth übergeht. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid olivengrün gefärbt. Reducirt Silberlösung und alkalische Kupferlösung. Liefert mit Brom Substitutionsprodukte; bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Anissäure und Oxalsäure. Beim Schmelzen mit Kali werden Phloroglucin, Oxalsäure und Ameisensäure gebildet. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren nicht verändert. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 120° wird eine Sulfonsäure gebildett. Kämpferid verbindet sich mit Basen. — $(C_{16}H_{12}O_6)_2.Ca(OH)_2$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Kämpferidlösung mit NH_3 und $CaCl_2$ erhalten. — $C_{16}H_{12}O_6.Ba(OH)_2$ (bei 120°). Orangegelber, bald braun werdender Niederschlag. — $Pb.C_{16}H_{10}O_6$ (bei 120°). Orangegelber, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Kämpferidlösung mit alkoholischem Bleiacetat.

Diacetylderivat $C_{20}H_{16}O_8 = C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$. *D.* Durch Kochen von Kämpferid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Jahns). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist.

Dibenzoylderivat $C_{30}H_{20}O_8 = C_{16}H_{10}(C_7H_5O)_2O_6$. *D.* Durch Erhitzen von Kämpferid mit Benzoësäureanhydrid (Jahns). — Gelbliche Nadeln (aus einem Gemisch von Benzol und absolutem Alkohol). Schmelzp.: 185—186°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol.

Dibromkämpferid $C_{16}H_{10}Br_2O_6$. *D.* Durch Zutröpfeln von 1 Thl. Brom zu einer Lösung von 2 Thln. Kämpferid in Eisessig (Jahns). — Gelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 224—225°. Schwer löslich in Weingeist.

2. **Galangin** $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$. *D.* Siehe Kämpferid. Man trennt das Galangin vom Alpinin durch Krystallisation aus absolutem Alkohol, in welchem Alpinin leichter löslich ist (Jahns, *B.* 14, 2807). — Krystallisirt, aus absolutem Alkohol, in hellgelben, schmalen, sechsseitigen Tafeln, oder bei langsamer Abscheidung, mit $^1/_2$ Mol. Krystallalkohol, in flachen Säulen, die an der Luft bald verwittern. Krystallisirt aus Weingeist (von 60 bis 80%), mit H_2O, in gelblichweifsen Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, wenig in siedendem Chloroform, schwer in Benzol. 1 Thl. $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$ löst sich in 68 Thln. kaltem Alkohol (von 90%) und in 34 Thln. absol. Alkohol. Gleicht dem Kämpferid. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien, in geringem Mafse auch in Soda. Verhält sich gegen Eisenchlorid, Blei-, Kupfer- und Silberlösung wie Kämpferid. Löst sich in Vitriolöl und in rauchender Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung fluorescirt nicht. Wird, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, nicht verändert. Beim Kochen von Galangin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18) und ebenso beim Schmelzen mit Kali entstehen Benzoësäure und Oxalsäure. Verbindet sich mit Basen. — $Pb.C_{15}H_8O_5$ (bei 120—130°). Orangegelber, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer heifsen, alkoholischen Galanginlösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung.

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *D.* Durch Kochen von Galangin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (J.). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzpunkt: 140—142°. Unlöslich in Wasser und verdünnter, kalter Kalilauge; leicht löslich in Alkohol.

Dibromgalangin $C_{15}H_8Br_2O_5$. *D.* Durch Eintröpfeln von 1 Thl. Brom in eine eisessigsaure Lösung von (2 Thln.) Galangin (Jahns). — Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Kalilauge mit gelber Farbe.

3. **Alpinin** $C_{17}H_{12}O_6 + H_2O$. *D.* Siehe Kämpferid. Wird vom beigemengten Galangin durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Alkohol (von 70—80%) getrennt (Jahns, *B.* 14, 2810). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 172—174°. Wird bei 130—140° wasserfrei. Gleicht sehr dem Kämpferid und verhält sich namentlich gegen Schwefelsäure wie dieses.

45. Gardenin $C_{14}H_{12}O_6$. *V.* Im Dekamali- (Decamalee) Gummi, der harzigen Aussonderung der Gardenia lucida *Roxb.* (Stenhouse, Groves, *A.* 200, 311; vgl. Stenhouse, *A.* 98, 316). — *D.* 8 Thle des Gummis werden mit 15 Thln. und dann noch dreimal mit je 10 Thln. Alkohol ausgekocht. Der dritte und vierte Auszug scheiden schon beim

Erkalten, die beiden ersten Auszüge erst nach 2—3 Wochen, Gardenin ab. Dasselbe wird zweimal mit je 5 Thln. Weingeist angerührt, abgepresst und mit 8 Thln. verd. Ammoniak (2% Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gew. = 0,88 enthaltend) gekocht. Das nunmehr abfiltrirte Gardenin wird erst aus Benzol (12 Thle.) und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das aus den Mutterlaugen gewonnene, stark fetthaltige Gardenin wird in dem 6fachen Gewicht kochenden Benzols gelöst, die Lösung, nach dem Erkalten, filtrirt und eingedampft, der Rückstand mit kochendem Ligroïn gewaschen und nach einander aus Benzol (12 Thle.) und Alkohol (60 Thle.) umkrystallisirt. — Glänzende, tiefgelbe Krystalle. Schmelzp.: 163—164°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Unlöslich in Alkalien, löslich in heifser Salzsäure. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Gardeniasäure.

Gardeniasäure $C_{14}H_{10}O_6$ (?). *D.* Man übergiefst 1 Thl. feinvertheiltes Gardenin mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25), lässt 10 Minuten in kaltem Wasser stehen, filtrirt dann die gebildete Säure ab, wäscht sie mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser und krystallisirt sie aus Chloroform um (Stenhouse, Groves). — Tief carmoisinrothe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 223°. Unlöslich in Wasser, Ligroïn und CS_2, fast unlöslich in Aether und Benzol; leicht löslich in verdünnten Alkalien mit tiefgelber Farbe. Wird von Salpetersäure leicht oxydirt. SO_2 reducirt zu Hydrogardeniasäure.

Acetylgardeniasäure $C_{18}H_{14}O_8 = C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_6$. *D.* Man kocht 1 Thl. Gardeniasäure 2 Stunden lang mit 20 Thln. Eisessig und krystallisirt die gebildete Verbindung aus 32 Thln. Eisessig um (St., G.). — Hellorangerothe, lange, dünne Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 244°. Unlöslich in Ligroïn, CS_2, fast unlöslich in Aether und Benzol; sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Löst sich in verdünnter Sodalösung mit Purpurfarbe; die Lösung zersetzt sich beim Kochen.

Hydrogardeniasäure $C_{14}H_{14}O_6$. *D.* Man lässt frisch gefällte Gardeniasäure 24 Stunden lang mit einer konc. wässrigen Lösung von SO_2 stehen und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (St., G.). — Glänzende, platte, dem Jodblei ähnelnde Nadeln. Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, CS_2, Ligroïn, wenig löslich in Aether, leicht in heifsem Benzol, Weingeist oder Eisessig. Löslich in verdünnter Sodalösung mit blass orangerother Farbe; die Lösung zersetzt sich beim Kochen. Geht, bei vorsichtiger Oxydation, wieder in Gardeniasäure über.

46. Gentiol $C_{30}H_{48}O_3 = C_{30}H_{45}(OH)_3$. *V.* Neben einem Körper $C_{38}H_{64}O_3$, in den Blüthenblättern von Gentiana verna (Goldschmiedt, Jahoda, *M.* 12, 480). — *D.* Man extrahirt die Blüthenblätter mit Alkohol (von 80%), destillirt den Alkohol ab und behandelt den Rückstand mit viel Wasser. Das hierbei Ungelöste wird in Alkohol aufgelöst, aus welchem sich zunächst Gentiol abscheidet. — Amorph. Schmelzp.: 215—219°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, in Aether und Benzol. Unlöslich in siedender Kalilauge.

Triacetylderivat $C_{36}H_{54}O_6 = C_{30}H_{45}(O.C_2H_3O)_3$. Amorph. Schmelzp.: 175—180° (Goldschmiedt, Jahoda).

Körper $C_{38}H_{64}O_3$. *V.* In den Blüthenblättern von Gentiana verna (Goldschmiedt, Jahoda, *M.* 12, 484). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115—117°.

47. Hartin $C_{10}H_{16}O$. *V.* In der Braunkohle von Oberhart bei Gloggnitz (Schröter, *Berz. Jahresb.* 24, 588). Wird aus der Braunkohle durch Aether ausgezogen. — Glänzende Krystallflitter. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 230°. Spec. Gew. = 1,120. Schwer löslich in siedendem, absolutem Alkohol, etwas mehr in Aether, leichter in Petroleum.

48. Heraclin $C_{22}H_{22}O_{10}$. *V.* In den Samen von Heracleum giganteum (Gutzeit, *J.* 1879, 905). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), die am Lichte allmählich gelb werden. Schmelzp.: 185°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Aether; in 1200 Thln. kaltem und 400 Thln. siedendem CS_2; in 700 Thln. kaltem und 60 Thln. siedendem, absolutem Alkohol. Indifferent.

49. Idrialin $C_{80}H_{54}O_2$ s. Bd. II, S. 279.

50. Ilixanthin $C_{17}H_{22}O_{11}$. *V.* In den Blättern von Ilex aquifolium (Moldenhauer, *A.* 102, 346). — *D.* Die im August gesammelten Blätter werden mit Alkohol (von 80%) ausgekocht, die alkoholische Lösung abdestillirt und das nach einigen Tagen

ausgeschiedene Ilixanthin, nach dem Waschen mit Aether, aus Alkohol umkrystallisirt. Das in den Mutterlaugen enthaltene Ilixanthin gewinnt man durch Fällen mit Bleiessig und Zerlegen des Niederschlages mit H_2S. — Strohgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 198°. Nicht sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem; löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine chlorophyllgrüne Färbung. Wird durch Bleisalze gelb gefällt. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung; bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unverändert. Färbt ähnlich wie Quercitrin.

In den Blättern von Ilex aquifolium fand Moldenhauer aufserdem

Ilexsäure und **Ilicin**. Die Ilexsäure ist, an Kalk gebunden, in den Blättern enthalten. Ihr Calciumsalz bildet mikroskopische Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol lösen. Es wird durch Bleisalze gefällt. — Das Ilicin kann aus der Lösung durch Bleiessig gefällt werden; es schmeckt bitter.

Buchweizengelb $C_{15}H_{20}O_{10}$. *V.* In den Blättern des Buchweizens (Polygonum fagopyrum) (Schunck, *J.* 1859, 527). — *D.* Man kocht die Blätter mit Wasser, giebt zum Dekokt etwas Bleizucker, kocht auf, filtrirt und setzt zum Filtrat etwas Essigsäure. Die sich ausscheidenden Nadeln krystallisirt man aus Wasser oder Alkohol um. Ausbeute: 0,1 % (Schunck, *J.* 1857, 489). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, leicht in siedendem Alkohol, löslich in Alkalien und Erden. Giebt, mit Eisenchlorid eine olivenbraune Färbung und mit Bleizucker einen chromgelben Niederschlag. Liefert, beim Kochen mit HNO_3, Oxalsäure. — $Pb.C_{15}H_{18}O_{10}$.

Buchweizengelb hat dieselbe Zusammensetzung wie Ilixanthin und ist vielleicht mit diesem identisch.

51. Ivaïn $C_{24}H_{42}O_3$. *V.* In der Iva, dem vor der Blüthe gesammelten Kraut (ohne Wurzeln) der Achillea moschata (Planta, *A.* 155, 150). — *D.* Das durch Destillation mit Wasser von flüchtigem Oele befreite Kraut wird getrocknet und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mit H_2S entbleit und eingedampft. Dem Rückstande entzieht man, durch verdünnte Essigsäure, Achilleïn und Moschatin. — Dunkelgelbe, terpentinartige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung schmeckt äufserst bitter.

52. Karakin. *V.* In den Kernen der Beeren des Karakabaumes (Corynocarpus laevigata) (Skey, *J.* 1873, 860). — *D.* Die zerquetschten Kerne werden mit kaltem Wasser erschöpft, die wässrige Lösung mit Essigsäure angesäuert und, nach dem Filtriren, mit Thierkohle behandelt. Aus der Thierkohle zieht kochender Alkohol das Karakin aus. — Weifs, perlglänzend. Schmelzp.: 90°. Schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkohol, Säuren und Alkalien, unlöslich in $CHCl_3$ und Aether. Wird nicht durch Gerbsäure gefällt.

53. Kosin $C_{31}H_{38}O_{10}$. *V.* Im Kosso (Kusso, die weiblichen, getrockneten Blüthenrispen von Brayera anthelminthica *Kunth.* = Hagenia Abyssinica *Willd.*) (Flückiger, Buri, *J.* 1874, 900; vgl. Pavesi, *J.* 1859, 585; Bedall, *J.* 1859, 586; 1862, 513). — Schwefelgelbe, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 142°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Eisessig, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid geröthet. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht ein; mit koncentrirter Säure entstehen rothe, amorphe Körper $C_{22}H_{21}O_{10}$ und $C_{23}H_{22}O_{10}$. Natriumamalgam erzeugt ein flüchtiges Oel $C_{23}H_{46}O_2$ und eine amorphe Substanz $(C_5H_5O_2)x$, von der Farbe des Goldschwefels. Beim Schmelzen mit Kali werden Ameisensäure, Buttersäure und Oxalsäure gebildet. — Scheint der wirksame Bestandtheil des als Bandwurmmittel benutzten Kossos zu sein.

Acetylkosin $C_{43}H_{50}O_{16} = C_{31}H_{32}(C_2H_3O)_6O_{10}$. *D.* Aus Kosin und Essigsäureanhydrid (F., B.).

54. Lactucerin $C_{20}H_{32}O_2$. *V.* Das Lactucerin aus (deutschem) Lactucarium (dem eingetrockneten Milchsafte aus den Stengeln von Lactuca virosa) (Thieme, Ludwig, *J.* 1847/48, 824) besteht aus den Essigsäureestern von α- und β-Lactucerol (siehe Bd. II, S. 1067) (Hesse, *A.* 234, 243).

Lactucerin, Lactucon $C_{28}H_{44}O_2$ (?). Findet sich nach Lenoir (*A.* 60, 83) und Kassner (*A.* 238, 220) im deutschen Lactucarium. Man wäscht dasselbe mit Benzol und kocht es dann wiederholt mit Alkohol aus. Die aus dem Alkohol sich ausscheidenden Krystalle löst man in Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit Kalilauge, vermischt

hierauf die filtrirte, ätherische Lösung mit Weingeist und fällt durch Zusatz von Wasser (K.). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 210°. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Lactucol $C_{18}H_{20}O$. Rechtsdrehend.

Lactucol $C_{18}H_{20}O$. *B.* Beim Schmelzen von Lactucerin mit Kali (KASSNER, *A.* 238, 224). $C_{28}H_{44}O_2 + 2H_2O = 2C_{13}H_{20}O + C_2H_4O_2 + H_4$. — Nadeln. Schmelzp.: 160 bis 162°. Rechtsdrehend.

Acetat $C_{15}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_{19}$. *B.* Aus Lactucol und Essigsäureanhydrid (KASSNER). — Krystalle. Schmelzp.: 198—200°. Rechtsdrehend. Ziemlich löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

Gallactucon $C_{14}H_{24}O$. *V.* Im französischen Lactucarium aus Lactuca altissima (FRANCHIMONT, *B.* 12, 10). — *D.* Französisches Lactucarium wird nacheinander mit Wasser, verdünntem Alkohol und Alkohol von 90 % ausgezogen. In den letzteren geht das Gallactucon über und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (FRANCHIMONT). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 296°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Ligroïn. Lässt sich im Kohlensäurestrome gröfstentheils unzersetzt sublimiren. Geschmacklos; nicht giftig. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Wird von Alkalien und verdünnten Säuren nicht angegriffen. Essigsäureanhydrid wirkt selbst bei 200° nicht ein. Liefert, beim Behandeln mit P_2S_5, einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{22}$.

Lactucin. *V.* Im Lactucarium von Lactuca sativa (AUBERGIER, *Berz. Jahresb.* 24, 522) und besonders von L. altissima (AUBERGIER, *A.* 44, 299; vgl. WALZ, *A.* 32, 85). — *D.* Man rührt Lactucarium mit $1^1/_2$ Thln. heifsen Wassers an, filtrirt nach vier Tagen ab, behandelt den Rückstand nochmals mit kaltem Wasser und kocht ihn dann fünfmal mit erneuten Wassermengen aus. Die wässrigen Auszüge werden auf die Hälfte des Volumens verdampft, die beim Stehen sich ausscheidende terpentinartige Masse in heifsem Wasser gelöst und heifs mit Bleiessig gefällt. Man entbleit das Filtrat durch H_2S, dampft ein und reinigt das ausgeschiedene Lactucin durch Umkrystallisiren aus Weingeist (LUDWIG, KROMAYER, *J.* 1862, 493). — Perlmutterglänzende Blättchen oder rhombische Tafeln (KROMAYER, *J.* 1861, 744). Schmeckt rein bitter. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether und Wasser. Nicht flüchtig.

55. Laserpitin $C_{24}H_{36}O_7$. *V.* In der Wurzel von Laserpitium latifolium (FELDMANN, *A.* 135, 236). — *D.* Die trockene Wurzel wird zweimal mit dem doppelten Gewicht Alkohol (von 80 %) bei 60° ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und vom Rückstande die harzige, obere Schicht abgegossen. Dieselbe scheidet nach mehrtägigem Stehen Laserpitin ab, das man mit schwachem Weingeist wäscht, dann in Alkohol löst und mit alkoholischem Bleiacetat fällt. Es werden hierdurch harzige Beimengungen entfernt. — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 114°. Sublimirt unzersetzt. Geruch- und geschmacklos. 1 Thl. Laserpitin löst sich bei 17,5° in 3,59 Thln. Aether; in 8,99 Thln. absolutem Alkohol; in 12,34 Thln. CS_2; in 21,73 Thln. Alkohol (von 85°); sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Verdünnte Mineralsäuren wirken nicht ein. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge, in Laserol und Angelikasäure. $C_{24}H_{36}O_7 + H_2O = C_{14}H_{22}O_4 + 2C_5H_8O_2$.

KÜLZ (*J.* 1883, 1361) giebt dem Lapersitin die Formel $C_{15}H_{22}O_4$. Er stellt es dar durch Ausziehen der Wurzel von Laserpitium latifolium mit Ligroïn. — Monokline Prismen. Schmelzp.: 118°. Durch koncentrirte Kalilauge oder Vitriolöl wird Angelikasäure abgespalten; beim Schmelzen mit Kali entsteht Methylcrotonsäure. Brom liefert das Derivat $C_{30}H_{89}Br_5O_5$. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt ein Dinitroderivat. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen CO_2, HCN und Oxalsäure.

Acetat $C_{15}H_{22}O_4.C_2H_4O_2$. Feine, seideglänzende Nadeln oder Prismen (KÜLZ). Verliert an der Luft einen Theil der Säure.

Acetyllaserpitin $C_{17}H_{24}O_5 = C_{15}H_{21}O_4.C_2H_3O$. *B.* Aus Laserpitin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KÜLZ, *J.* 1883, 1361). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 113°. Unlöslich in Wasser.

Dinitrolaserpitin $C_{15}H_{20}N_2O_8 + H_2O = C_{15}H_{20}(NO_2)_2O_4 + H_2O$. *B.* Beim Lösen von Laserpitin in gekühlter Salpetersäure (KÜLZ, *J.* 1883, 1361). — Amorph. Schmelzp.: 100—115°.

Laserol $C_{14}H_{22}O_4$. *B.* Siehe Laserpitin. — Bräunliche, harzige Masse, die bei längerem Stehen krystallinisch wird (FELDMANN). Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

56. Laurin, Lorbeercampher $C_{22}H_{30}O_3$. *V.* In den Lorbeeren (BONASTRE, *Berz. Jahresb.* 5, 263; DELFFS, *A.* 88, 354). MARSSON (*A.* 41, 329) fand kein Laurin in den Lorbeeren, und ist daher das Vorkommen desselben vielleicht vom Alter u. s. w. der Lorbeeren abhängig. — *D.* Die entschälten und zerstofsenen Lorbeeren werden zwei- bis dreimal mit Alkohol (von 85—90 %) ausgekocht und die Auszüge heifs filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt Laurostearin aus, und das Filtrat von diesem giebt bei freiwilligem Verdunsten Laurin, das man abpresst und aus Alkohol umkrystallisirt (DELFFS). — Prismatische Krystalle. Geschmack- und geruchlos. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Weingeist. Indifferent.

57. Leucodrin $C_{18}H_{20}O_9$. *V.* In den Blättern von Leucodendron concinuum (Capland) (MERCK, *Privatmitth.*; HESSE, *A.* 290, 315). Wird den Blättern durch Aether entzogen. — Prismen. Schmelzp.: 212°. In alkoholischer Lösung ist $[\alpha]_D = -15{,}45°$. Schmeckt intensiv bitter. Sehr wenig löslich in $CHCl_3$, leicht in heifsem Wasser.

Triacetylderivat $C_{24}H_{26}O_{12} = C_{18}H_{17}O_9(C_2H_3O)_3$. Nadeln. Schmelzp.: 188—190° (MERCK). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

58. Ligustron. *V.* In der Rinde von Ligustrum vulgare (REINSCH, *J.* 1847/48, 787). *D.* Die Rinde wird mit heifsem Wasser ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig gefällt und das Filtrat, nach dem Behandeln mit H_2S, zum Syrup verdunstet. Durch Kohle entzieht man dem Syrup Ligustropikrin und dann, durch Aether, Ligustron (KROMAYER, *Gm.* 7, 1095). — Nadeln. Schmilzt etwas über 100° und destillirt bei 260—280°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmeckt bitter. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

59. Limettin $C_{11}H_{10}O_4 = (CH_3O)_2C_6H_3.C_3HO_2$. *V.* Scheidet sich aus beim Stehen des ätherischen Oeles von Citrus limetta (TILDEN, BECK, *Soc.* 57, 323; TILDEN, *Soc.* 61, 345). Kleine Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147,5°. Destillirt theilweise unzersetzt bei 200°. Sehr schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig. Die verd. Lösungen fluoresciren violett. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht ein Körper $C_{11}H_{12}O_5$. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Essigsäure und den Körper $C_9H_8O_3$. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Phloroglucin und Essigsäure.

Trichlorlimettin $C_{11}H_7Cl_3O_4$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Limettin (TILDEN, *Soc.* 61, 348). — Seideglänzende Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 188,5°.

Dibromlimettin $C_{11}H_8Br_2O_4$. Schuppen oder Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 257° unter Zersetzung (T., *Soc.* 57, 324; 61, 348). Liefert, beim Chloriren, bei 202° schmelzendes Chlordibromlimettin $C_{11}H_7ClBr_2O_4$.

Nitrolimettin $C_{11}H_9(NO_2)O_4$. *B.* Beim Erwärmen von Limettin mit einem Gemisch aus 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 8 Vol. Wasser (T., *Soc.* 61, 350). — Kleine, gelbe Prismen (aus Holzgeist).

Verbindung $C_9H_8O_3$ (?). *B.* Beim Kochen von Limettin mit konc. Kalilauge (TILDEN, BECK, *Soc.* 57, 325). Man fällt durch HCl. — Schmelzp.: 147°.

Verbindung $C_{14}H_{14}O_6$. *V.* Scheidet sich aus beim Stehen von Citronenöl (TILDEN, BECK, *Soc.* 57, 326). — Gelbe glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115—116°.

60. Limonin $C_{22}H_{26}O_7$. *V.* In den Apfelsinen- und Citronenkernen (BERNAYS, *A.* 40, 317; SCHMIDT, *A.* 51, 338). — *D.* Die zerschlagenen Kerne werden mit kaltem Wasser ausgezogen und die alkoholische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 275° (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 12, 685). Sehr schwer löslich in Wasser, Aether und Ammoniak, etwas leichter in Mineralsäuren, viel leichter in Alkohol und Essigsäure, am leichtesten in Kalilauge und daraus durch Säuren unverändert fällbar. Schmeckt bitter. Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Wird nicht durch Metallsalze, wohl aber durch Pikrinsäure gefällt. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Zerlegt nicht $BaCO_3$ (SCHMIDT), bildet aber mit Aetzbaryt eine Verbindung, welche nicht durch CO_2 zerlegt wird (P., O.).

61. Linin. *V.* In Linum carthartieum (SCHRÖDER, *J.* 1860, 546; vgl. PAGENSTECHER, *Berz. Jahresb.* 21, 389; 23, 504; 24, 528). — *D.* Die Pflanze wird mit verdünnter Kalkmilch digerirt, die Lösung mit HCl gefällt, das Ganze mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. — Seideglänzende Kryställchen. Sehr wenig löslich in Wasser,

sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas weniger in Essigsäure und $CHCl_3$. Schmeckt intensiv bitter.

62. Lycostearon $C_{15}H_{30}O_2$. *V.* Findet sich, neben Lycopodienbitter und Lycoresin, in Lycopodium Chamaecyparissus (KAMP, *A.* 100, 300). — *D.* Das Kraut wird mit Alkohol ausgezogen, der meiste Alkohol verdunstet, die ausgeschiedene Masse erst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und hierauf wiederholt in kochendem Alkohol gelöst. — Amorphe, stärkemehlartige Masse. Geschmacklos. Fängt bei 75—76° zu schmelzen an und ist bei 100° geschmolzen. Unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in kochendem und scheidet sich beim Erkalten gallertartig ab. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Alkalien.

Lycoresin $C_9H_{16}O$. Findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Lycostearons (KAMP). — Mikroskopische Nadeln und Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 170°. Aeufserst wenig löslich in kochendem Wasser, reichlich löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kalten Alkalien. Beim Erhitzen mit Alkalien tritt Zersetzung ein.

Lycopodienbitter. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol und Aether. Schmeckt äufserst bitter. Färbt sich mit Jodtinktur ponceauroth; in koncentrirten Lösungen entsteht ein bräunlichrother, flockiger Niederschlag. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und ist daher wahrscheinlich ein Glykosid.

63. Mangostin $C_{20}H_{22}O_5$. *V.* In den Fruchtschalen von Garcinia mangostana (Ostindien) (SCHMID, *A.* 93, 83). — *D.* Die Fruchtschalen werden erst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgekocht. Aus den alkoholischen Auszügen scheidet sich, beim Stehen, Mangostin ab, das man in heifsem Alkohol löst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Dann scheidet sich zunächst ein Harz und später Mangostin ab. — Dünne, goldgelbe Blättchen. Geschmacklos. Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrünschwarze Färbung. Löslich in Alkalien. Reducirt die Lösungen edler Metalle. Wird von koncentrirter Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Wird nur durch Bleiessig gefällt; versetzt man eine alkoholische Mangostinlösung mit alkoholischem Bleiacetat und etwas NH_3, so entsteht ein gelber, gelatinöser Niederschlag $5PO.4C_{20}H_{22}O_5 + H_2O$.

64. Marrubiin. *V.* In Marrubium vulgare (KROMAYER, *J.* 1861, 747). — *D.* Man erschöpft das Kraut dreimal mit heifsem Wasser, behandelt die zum Syrup verdampften Auszüge wiederholt mit Alkohol und schüttelt die alkoholische Lösung, nach Zusatz von viel NaCl, mit $^1/_3$ Volumen Aether, der bei freiwilligem Verdunsten das Marrubiin hinterlässt (HARMS, *J.* 1863, 593). — Grofse Tafeln (aus Aether), Nadeln (aus Alkohol). Scheidet sich, aus heifsen Lösungen, zum Theil amorph ab; durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen Lösungen geht das amorphe Marrubiin aber wieder in den krystallinischen Zustand über. Schmelzp.: 160° (K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Alkalien nicht verändert. Wird von Metallsalzen nicht gefällt.

65. Masopin $C_{22}H_{18}O$. *V.* Im Harze eines in Mexiko Dschilte genannten Baumes (GENTH, *A.* 46, 124). Wird dem Harze durch absoluten Alkohol entzogen. — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Liefert, bei der trockenen Destillation, ein Terpen (?) und eine krystallisirte Säure.

66. Moradin $C_{16}H_{14}O_6$ (oder $C_{21}H_{18}O_8$?). *V.* In einer falschen Chinarinde von Pogonopus febrifugus *Benth.-Hook.* („China morada") von Bolivia (ARATA, CANZONERI, *G.* 18, 409). — *D.* Man zieht die Rinde mit wässrigem Alkohol aus, fällt die Lösung durch alkoholische Bleizuckerlösung, entbleit das Filtrat durch H_2S und dampft ein. — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 201—202°. 1 Thl. Moradin löst sich bei 18° in 1640 Thln. Wasser, in 106 Thln. Alkohol, in 728 Thln. Aether, in 268 Thln. $CHCl_3$, in 478 Thln. Benzol, in 146 Thln. Essigsäure. Die Lösungen, namentlich die alkoholischen, fluoresciren blau. Die wässrige Lösung wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung. Bei der Oxydation durch verdünnte HNO_3 entstehen Chinon und Oxalsäure. Die wässrige Lösung von Moradin wird durch einen Tropfen $KMnO_4$ violett gefärbt und fluorescirt blau; die Färbung verschwindet nicht nach dem Zusatz von Vitriolöl.

67. Morrenol $C_{14}H_{22}O$ oder $C_{15}H_{24}O$. *V.* Im Milchsaft der Früchte von Morrenia brachystephana *Grieseb.* (ARATA, GELZER, *B.* 24, 1852). — Krystallinisch. Schmelzp.: 168°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Ligroïn.

68. Myristicin $C_{12}H_{14}O_3 = CH_2O_2.C_6H_2(OCH_3).C_4H_7$. *V.* Im Muskatblüthenöl (SEMMLER, *B.* 23, 1806). — *D.* Man destillirt die oberhalb 114° bei 10 mm siedenden Antheile des Oels über Natrium (S.). — Krystallmasse. Schmelzp.: 30,2°. Siedep.: 142—149° bei 10 mm. Spec. Gew. = 1,1501 bei 25°. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Benzol. Wird von Natrium nicht angegriffen. $KMnO_4$ erzeugt Myristicinaldehyd $C_9H_{18}O_4$ und Myristicinsäure.

Myristicindibromid $C_{12}H_{14}Br_2O_3$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 105° (SEMMLER, *B.* 23, 1809).

69. Myroxocarpin $C_{24}H_{34}O_3$. *V.* Im weifsen Perubalsam (STENHOUSE, *A.* 77, 306). — *D.* Man digerirt den Balsam mit Alkohol, lässt die alkoholische Lösung 12 Stunden stehen und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol. — Lange, breite, dünne, rhombische Prismen. Schmelzp.: 115°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Sublimirt unter starker Zersetzung und Bildung von Essigsäure und Harz. Sehr beständig; wird von Säuren und Alkalien wenig angegriffen. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt allmählich Oxalsäure.

70. Oenocarpol $C_{26}H_{42}O_3 + H_2O = C_{26}H_{39}(OH)_3 + H_2O$. *V.* Findet sich, an Palmitinsäure gebunden, in den Traubenschalen (ÉTARD, *B.* 25 [2] 215). Man extrahirt die Schalen durch CS_2 und verseift den in den CS_2 übergegangenen Palmitinsäureester. — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 304°. $[\alpha]_D = + 60,8°$. Destillirt bei 405°, dabei in Wasser und den Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{36}$ zerfallend. Bei der Oxydation durch CrO_3 entsteht eine amorphe Säure $C_{26}H_{42}O_5$. — $K.C_{26}H_{41}O_3 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. — $2C_{26}H_{42}O_3.3PbO.H_2O$. — $2C_{26}H_{42}O_3.3Ag.OH + 4H_2O$. — Das **Acetylderivat** schmilzt bei 215°.

71. Olivil $C_{14}H_{18}O_5 + H_2O$. *V.* Im Gummi des Olivenbaumes (PELLETIER, *A.* 6, 31; SOBRERO, *A.* 54, 67). — *D.* Man erschöpft das Gummi mit Aether und entzieht dem Rückstande das Olivil durch kochenden Alkohol. — Krystallisirt, aus absolutem Alkohol, wasserfrei; aus Wasser mit 1 Mol. H_2O. Verliert im Vakuum $^1/_2$ Mol. H_2O. Schmelzp.: 118—120°; die erstarrte Masse schmilzt wieder bei 70°; krystallisirt man sie aber aus Alkohol um, so nimmt sie wieder den Schmelzpunkt 118—120° an (S.). Löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether, leicht in Alkalien. Liefert bei der Destillation Eugenol. Wird von Oxydationsmitteln leicht angegriffen; mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Reducirt sehr leicht Kupfer- und Silbersalze. Beim Erwärmen im Salzsäurestrome oder beim Uebergiefsen mit Vitriolöl entsteht ein rother, amorpher Körper (Olivirutin), der in Alkalien löslich ist. Beim Erhitzen mit 25 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) entstehen Methyljodid, Aethyljodid und eine schwarze, amorphe Substanz (AMATO, *B.* 11, 1251). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Vanillin oxydirt.

72. Onocerin $C_{12}H_{20}O$. *V.* In der Wurzel von Ononis spinosa (HLASIWETZ, *J.* 1855, 717). — *D.* Man verdampft das alkoholische Dekokt der Wurzel zum dünnen Syrup und krystallisirt die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol um. — Verfilzte Krystallhärchen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, löslich in kochendem Alkohol. Wird von Alkalien und Säuren nicht verändert. Durch Chlor entsteht

Dichloronocerin $C_{12}H_{18}Cl_2O$, ein in Wasser und Alkohol unlösliches, in Aether leicht lösliches Harz (H.).

73. Ophioxylin $C_{16}H_{12}O_6$ (?). *V.* In der Wurzel von Ophioxylon serpentinum (Indien) (BETTINK, *R.* 8, 319). — *D.* Man zieht die Wurzel mit Chloroform aus, verdunstet die Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Wasser und dann wiederholt aus Alkohol um. — Nadelförmige Krystalle des quadratischen Systems. Schmelzp.: 71,8°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 3280 Thln. Wasser, in 21 Thln. kalten, absol. Alkohols. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löst sich in Alkalien und in kohlensauren Alkalien mit violetter Farbe.

74. Ostruthin $C_{18}H_{20}O_3$. *V.* In der Wurzel von Imperatoria Ostruthium (GORUP, *A.* 183, 321; JASSOY, *Privatmitth.*). — *D.* Ein- bis zweijährige Imperatoriawurzel wird mit

Alkohol von 85—90 % bei 50—60° digerirt; die alkoholischen Auszüge verdampft man zum Syrup und behandelt diesen mit einem Gemisch aus 5 Thln. Aether und 1 Thl. Ligroïn. Die ätherische Lösung wird mit Ligroïn versetzt, so lange noch Harz ausfällt, und dann die Lösung an der Luft verdunstet. Das ausgeschiedene Ostruthin wird noch einmal mit Aether und Ligroïn gereinigt und dann aus Aether umkrystallisirt. Ausbeute: 0,6 %. — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 118—119°. Fast geschmacklos. Kaum löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung in wässrigem Alkohol fluorescirt blau. Inaktiv. Löst sich in kalihaltigem Wasser mit gelber Farbe und stark blauer Fluorescenz; wird aus dieser Lösung durch CO_2 gefällt. Wird von Metallsalzen nicht gefällt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Verbindet sich mit Salzsäure. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Styphninsäure. Chlor und Brom wirken substituirend. Beim Schmelzen mit Kali werden Resorcin, Essigsäure und wenig Buttersäure gebildet. — $C_{18}H_{20}O_3.2HCl$. *D.* Man leitet bei 0° trockenes Salzsäuregas in eine alkoholische Ostruthinlösung. — Krystalle. Sehr unbeständig. — Die Verbindung mit HBr bildet kugelige Aggregate und ist viel zersetzbarer, als die salzsaure Verbindung. — HJ scheidet mit Ostruthin sofort Jod ab.

Acetylostruthin $C_{20}H_{22}O_4 = C_{18}H_{19}O_3.C_2H_3O$. *D.* Aus Ostruthin und Essigsäureanhydrid (Gorup; Jassoy). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 81°. Unlöslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol; in jedem Verhältniss löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$.

Propionylostruthin $C_{21}H_{24}O_4 = C_{18}H_{19}O_3.C_3H_5O$. Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99—100° (Jassoy).

Isobutyrylostruthin $C_{22}H_{26}O_4 = C_{18}H_{19}O_3.C_4H_7O$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81° (Jassoy).

Benzoylostruthin $C_{25}H_{24}O_4 = C_{18}H_{19}O_3.C_7H_5O$. Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 93° (Jassoy).

Tribromostruthin $C_{18}H_{19}Br_3O_3$ (?). *B.* Aus Ostruthin, gelöst in $CHCl_3$, und Brom (Jassoy; vgl. Gorup). — Glänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 168°.

75. Otobit $C_{24}H_{26}O_5$. *V.* In der Otoba, dem Fette aus den Früchten von Myristica Otoba (Uricoechea, *A.* 91, 370). Scheidet sich mit der Myristinsäure ab, beim Darstellen dieser Säure aus dem Otobafett und wird von der Säure durch Alkohol getrennt, in welchem es viel weniger löslich ist als Myristinsäure. — Große, glasglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 133°. Geschmacklos. Unlöslich in Wasser.

76. Oxycannabin $C_{20}H_{20}N_2O_7$. *B.* Durch Behandeln des Extraktes von Cannabis indica erst mit Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,32 und dann vom spec. Gew. = 1,42 (Bolas, Francis, *Z.* 1870, 86; *J.* 1871, 786). — Lange, flache Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 175—176°. Sublimirt in langen, asbestähnlichen Nadeln. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, löslich in Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether und CS_2. Wird von Alkalien nicht verändert. Löst sich unzersetzt in Salpetersäure.

77. Pachymose $C_{10}H_{24}O_{14}$. *V.* In Pachyma pinctorum, einem chinesischen Schwamme (Champion, *J.* 1872, 789). In Pachyma Cocas (Winterstein, *B.* 28, 776). — *D.* Man behandelt den fein gemahlenen und mit verd. NH_3 gewaschenen Pilz längere Zeit mit Natronlauge (von 6 %), filtrirt, und fällt den filtrirten Auszug durch CO_2 (oder verd. HCl). — Amorph. Unlöslich in Wasser und kalten, verd. Säuren. Wird durch Vitriolöl und Jod gelb gefärbt. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht Traubenzucker. Die Lösung in Kalilauge giebt mit Kalk- und Bleisalzen unlösliche Verbindungen. Reducirt, nach dem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, alkalische Kupferlösung und ist daher vielleicht ein Glykosid.

78. Panaquilon $C_{20}H_{42}O_{15}$. *V.* In der amerikanischen Ginsangwurzel (von Panax quinquefolius (Garrigues, *A.* 90, 231). — *D.* Man erhitzt den kaltbereiteten, wässrigen Auszug der Wurzel, filtrirt, dunstet das Filtrat stark ein und fällt es mit Glaubersalz. Der Niederschlag wird in absolutem Alkohol gelöst. — Amorphes, gelbes Pulver. Schmeckt bittersüfs. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird nicht durch Metallsalze, wohl aber durch Tannin gefällt. Löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe; aus der Lösung wird, durch, Wasser Panakon gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salz- oder Salpetersäure, in CO_2 und Panakon. $C_{20}H_{42}O_{15} = CO_2 + C_{19}H_{30}O_7 + 6H_2O$.

Panakon $C_{19}H_{30}O_7$ (?). *B.* Siehe Panaquilon. — Mikroskopisches Krystallpulver (GARRIGUES). Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit Purpurfarbe. Giebt mit heifser, koncentrirter Salpetersäure Oxalsäure.

79. Paracotoïn $C_{12}H_8O_4 = CH_2\langle^{O}_{O}\rangle C_6H_3\langle^{C:CH.CH}_{O.CO.CH}$. *D.* Paracotorinde wird mit Aether ausgezogen und der Aether verdunstet. Die auskrystallisirte Masse wird abgepresst und in heifsem Alkohol gelöst; beim Erkalten krystallisirt zunächst Paracotoïn (JOBST, HESSE, *A.* 199, 31; CIAMICIAN, SILBER, *G.* 23 [2] 195). — Blassgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 152°. Sublimirt unzersetzt. Etwas löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Aceton und kochendem Alkohol, schwer in Benzol und Essigsäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° wird etwas Protokatechusäure gebildet. Löst sich unzersetzt in warmem Ammoniak, geht aber beim Erwärmen mit Kalilauge in Paracotoïnsäure über. Beim Schmelzen von Paracotoïn mit Kali erhält man Piperonylsäure. Bildet mit HBr ein unbeständiges Additionsprodukt. Brom und konc. HNO_3 wirken substituirend. Mit KHO + CH_3J entsteht ein Dimethylderivat. Liefert, mit Anilin, das Anilid $C_{24}H_{22}N_2O_4$ und mit Phenylhydrazin das Derivat $C_{24}H_{22}N_4O_3$.

Bromparacotoïn $C_{12}H_7BrO_4$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Paracotoïn in $CHCl_3$ mit Brom (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 23 [2] 199). — Diamantglänzende, dicke Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 200—201°. Entwickelt, mit Alkalien, Acetylpiperon.

Nitroparacotoïn $C_{12}H_7(NO_2)O_4$. *B.* Bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 g Paracotoïn mit 10 ccm HNO_3 (spec. Gew. = 1,42) (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 23 [2] 198). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in Aceton.

Dimethylparacotoïn $C_{14}H_{12}O_4$. *B.* Aus 10 g Paracotoïn, gelöst in 75 ccm Holzgeist, 15 g KHO und 15 g CH_3J (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 23 [2] 203). — Monokline (NEGRI, *G.* 23 [2] 204), gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. Nimmt direkt Brom und HBr auf. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht ein bei 38,5° schmelzendes Keton $C_{10}H_{10}O_3$.

Paracotoïnanilid $C_{24}H_{22}N_2O_4 = C_{12}H_8O_4.2C_6H_5.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Paracotoïn mit Anilin (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 23 [2] 201). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 162°.

Paracotoïnphenylhydrazid $C_{24}H_{22}N_4O_3 = C_{12}H_8O_3(N_2H_2.C_6H_5)_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Paracotoïn mit Phenylhydrazin (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 23 [2] 200). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200—201°.

Paracotoïnsäure $C_{12}H_{10}O_5$. *D.* Man erwärmt Paracotoïn mit Kalilauge, schüttelt die Lösung mit Aether und fällt dann mit HCl. Der Niederschlag wird in NH_3 gelöst und mit HCl gefällt (JOBST, HESSE, *A.* 199, 38). — Gelbes, amorphes Pulver. Schmelzpunkt: 108°. Zersetzt sich bei anhaltendem Erhitzen auf 100°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind amorph. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 110°) und $Ba.\bar{A}_2$ sind gelbe, amorphe Niederschläge, die sich ziemlich gut in reinem Wasser lösen. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 110°). Gelber, amorpher Niederschlag.

80. Parmelin $C_{16}H_{16}O_7$. *V.* In Parmelia perlata (HESSE, *A.* 284, 174). — *D.* Man extrahirt mit $CHCl_3$, verdampft den Auszug und wäscht den abgepressten Rückstand mit wenig lauwarmem Weingeist, dann mit Aceton, und schliefslich mit $KHCO_3$. — Kleine Oktaëder (aus Eisessig), Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 187°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, wenig in Aether, kochendem Alkohol und Ligroïn. Löslich in verd. Kalilauge mit gelber Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelbraunroth gefärbt.

81. Peucedanin, Imperatorin $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3O.C_6H_4.O.C_6H_4.O.CH_2.CO.CH_3$ (?). *V.* In der Wurzel von Peucedanum officinale (SCHLATTER, *A.* 5, 201; BOTHE, *J.* 1849, 475) und von Imperatoria Ostruthium (WACKENRODER, WAGNER, *J.* 1854, 638). — *D.* 1 Thl. der zerkleinerten Wurzel von Peucedanum officinale wird sechs Tage lang mit 3 Thln. Alkohol (von 90 %) in gelinder Wärme digerirt und die alkoholische Lösung verdunstet. Das ausgeschiedene Peucedanin wird in Aether gelöst, die Lösung mit Ligroïn versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet (HEUT, *A.* 176, 71). — Kleine, sechsseitige, rhombische Prismen. Schmelzp.: 76° (HEUT); schmilzt bei 81—82° und, nach dem Erstarren, wieder bei 74—75° (HLASIWETZ, WEIDEL, *A.* 174, 69). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, sehr leicht in CS_2 und $CHCl_3$, weniger leicht in heifsem Eisessig, löslich in Aether. Geschmacklos. Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure, Nitropeucedanin, Oxalsäure und Styphninsäure. Zerfällt, beim

Erhitzen mit Salzäure, sehr leicht in Oroselon $C_{14}H_{12}O_4$ und Methylchlorid. $C_{16}H_{16}O_4 + 2HCl = C_{14}H_{12}O_4 + 2CH_3Cl$. Auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Oroselon abgespalten. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Ameisensäure und Oroselon; beim Schmelzen mit Kali wird wenig Resorcin gebildet.

Nitropeucedanin $C_{16}H_{15}NO_6$. *D.* Man lässt Peucedanin mit wenig Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) 12 Stunden lang kalt stehen und trägt dann das Gemenge allmählich in erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,21) ein, bis jedesmal völlige Lösung erfolgt (HEUT; BOTHE). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 100°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitropeucedaninamid $C_{16}H_{16}N_2O_5$. *B.* Beim Erwärmen von Nitropeucedanin in einem Strome Ammoniakgas auf 100° (BOTHE). — Glänzende, rhombische Prismen (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, löslich in Aether. Zerfällt mit Säuren in NH_3 und Nitropeucedanin.

Das von BOTHE in der Peucedanumwurzel aufgefundene **Oxypeucedanin** $C_{14}H_{22}O_7$ ist nach HLASIWETZ und WEIDEL ein Gemenge von Peucedanin und Oroselon. — HEUT will in der Wurzel von Imperatoria Ostruthium Oxypeucedanin aufgefunden haben, identisch mit dem von BOTHE.

82. Physalin $C_{14}H_{16}O_5$. *V.* In den Blättern von Physalis Alkekengi (DESSAIGNES, CHAUTARD, *J.* 1852, 670). — *D.* Man zieht die Blätter mit Wasser aus und schüttelt den wässrigen Auszug mit Chloroform, welches das Physalin auflöst. Es wird in Aether gelöst und mit Wasser niedergeschlagen. — Gelbliche, amorphe Masse. Erweicht gegen 180° und kommt bei 190° in teigiges Schmelzen. Schmeckt bitter. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in siedendem, wenig in Aether, leicht in $CHCl_3$, Alkohol und Ammoniak. — Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat und NH_3 einen gelblich-flockigen Niederschlag $Pb(C_{14}H_{15}O_5)_2.2PbO$.

83. Physcion, Physciasäure $C_{16}H_{12}O_5 = (OH)_2.C_{15}H_7O_2.OCH_3$. *V.* In Parmelia parietina *Ach.* (HESSE, *A.* 284, 180). Man extrahirt die Flechte mit Aether (spec. Gew. = 0,728), verdampft den Auszug, kocht den Rückstand mehrfach mit Ligroïn auf und filtrirt heifs. Das Ungelöste wird zweimal mit Sodalösung ausgekocht und der Rückstand zweimal aus Eisessig umkrystallisirt. — Glänzende, ziegelrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 207°. Löslich in Vitriolöl mit tiefrother Farbe. Löslich in Kalilauge mit dunkelkirschrother Farbe, unter Bildung eines dunkelblauen Niederschlags. Liefert, mit HNO_3, Mono- und Dinitrophyscion. Beim Kochen mit HJ entstehen Protophyscion $C_{15}H_{10}O_5$ und CH_3J. Beim Kochen mit Soda entstehen Physcianin $C_{10}H_{12}O_4$ und Physciol $C_7H_8O_3$. Beim Schmelzen mit KOH entsteht Physcionsäure $C_{16}H_8O_6$. Liefert, mit Zinkstaub (+ Eisessig) Physcihydron. — $C_{16}H_{12}O_5.KOH$. *B.* Beim Auflösen der Verbindung $C_{16}H_{12}O_5.2KOH$ in heifsem Alkohol (H.). — Purpurne Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich rasch an der Luft. $BaCl_2$ erzeugt einen braunen, amorphen Niederschlag. — $C_{16}H_{12}O_5.2KOH$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von (1 Mol.) Physcion, gelöst in Alkohol, mit (2 Mol.) KOH (H.). — Blauvioletter, amorpher Niederschlag. Wird durch Wasser zerlegt.

Diacetylderivat $C_{20}H_{16}O_7 = C_{15}H_7O_2(OCH_3)(OC_2H_3O)_2$. Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183° (HESSE). Kaum löslich in kaltem Alkohol, schwer in kochendem.

Monobenzoylderivat $C_{23}H_{16}O_6 = CH_3O.C_{15}H_7O_2(OH).OC_7H_5O$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen auf 85° von (1 g) Physcion mit (5 g) Benzoylchlorid (HESSE). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Schwer löslich in heifsem Alkohol und Eisessig.

Dibenzoylderivat $C_{30}H_{20}O_7 = C_{15}H_7O_2(OCH_3)(OC_7H_5O)_2$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von (1 Thl.) Physcion mit (5 Thln.) Benzoylchlorid (HESSE). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Wenig löslich in kaltem Eisessig und heifsem Alkohol.

Nitrophyscion $C_{16}H_{11}NO_7 = C_{16}H_{11}O_5.NO_2$. *B.* Entsteht, neben dem Dinitroderivat, beim Erwärmen von Physcion mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,38) (HESSE). Man fällt die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und löst den, mit wenig Wasser gewaschenen, Niederschlag in heifsem Eisessig. Auf Zusatz von wenig heifsem Wasser krystallisirt zunächst das Mononitroderivat. — Orangefarbene Nadeln. Schmilzt gegen 210°. Löslich in Alkalien mit kirschrother Farbe.

Dinitrophyscion $C_{16}H_{10}N_2O_9 = C_{16}H_{10}O_5(NO_2)_2$. *B.* Siehe das Mononitroderivat (HESSE). — Krystallinisch. Schmelzp: 96°. Leicht löslich in starkem Alkohol und Eisessig, wenig in Aether. Löslich in NH_3 mit purpurvioletter Farbe.

Protophyscion $C_{15}H_{10}O_5$. *B.* Beim Kochen von Physcion mit HJ (spec. Gew. = 1,7) (HESSE, *A.* 284, 185). — Glänzende, bräunliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.:

198°. Ziemlich leicht löslich in Aether. Löslich in Kalilauge (und NH_3) mit dunkelkirschrother Farbe.

Physconsäure $C_{16}H_8O_6$. *B.* Beim Erhitzen von 2 g Physcion mit 8 g KOH und 4 g Wasser (HESSE, *A.* 284, 186). — Bläulich-schwarzes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Alkohol u. s. w.

Physcihydron $C_{16}H_{14}O_4 = (OH)_2.C_{15}H_9O.OCH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Zinkstaub in die kochende Lösung von Physcion in Eisessig (HESSE, *A.* 284, 187; 286, 376). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 180—182°. Leicht löslich in heifsem Alkohol. Liefert, mit HJ, Protophyscihydron $C_{15}H_{12}O_4$.

Protophyscihydron $C_{15}H_{12}O_4$. *B.* Aus Physcihydron und rauch. HJ (HESSE, *A.* 284, 188; 286, 376). — Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 210°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Physcianin $C_{10}H_{12}O_4 = C_9H_9O_3.OCH_3$. *B.* Entsteht neben Physciol, beim Kochen von Physcion mit Soda (HESSE, *A.* 284, 188). Man übersättigt mit HCl, extrahirt mit Aether, verdampft den Auszug und behandelt den Rückstand, in der Wärme, mit Kalkmilch. Die filtrirte Lösung wird mit HCl übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt und der Auszug verdunstet. Den Rückstand löst man in Eisessig und versetzt mit heifsem Wasser bis zu beginnender Trübung. Es krystalliren dann Physcianin und Physciol, die man durch Auslesen trennt. — Prismen (aus verd. Eisessig). Schmelzp.: 143°. Sublimirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig. Die alkoholische Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ blauviolett, durch Chlorkalklösung blutroth gefärbt.

Physciol $C_7H_8O_3$. *B.* Siehe Physcianin (HESSE, *A.* 284, 190). — Nadeln. Schmelzpunkt: 107°. Leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Eisessig und Alkohol. Wird durch wenig $FeCl_3$ grünlich-schwarz gefärbt.

84. Physodin $C_{10}H_{10}O_7$ (?). *V.* In der Flechte Parmelia physodes (GERDING, *J.* 1856, 686). — Krystallinisch. Geht, beim Behandeln mit Vitriolöl oder durch Erwärmen auf 125°, in rothes Physodeïn $C_{10}H_8O_6$ über.

85. Phytolaccatoxin $C_{24}H_{30}O_8$. *V.* In den Wurzeln von Phytolacca acinosa var. esculenta (Japan) (NAGAI, *B.* 24 [2] 648). — Pulver. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

86. Pikrolichenin $C_{12}H_{20}O_6$. *V.* In der Flechte Variolaria amara (ALMS, *A.* 1, 61; VOGEL, *J.* 1857, 515). — *D.* Man zieht die Flechte rasch mit Alkohol, bei gelinder Wärme, aus, verdunstet das alkoholische Extrakt und krystallisirt das nach einiger Zeit ausgeschiedene Pikrolichenin aus Alkohol um. — Kleine, glänzende, rhombische Pyramiden. Spec. Gew. = 1,176. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Löslich in Alkalien, wenig in Pottasche. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft roth. Schmeckt intensiv bitter.

87. Pikrotoxin $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$ oder $C_{30}H_{34}O_{13}$. *V.* In den Kokkelskörnern (den Samenkörnern von Menispermum cocculus) (BOULLAY; PELLETIER, COUERBE, *A.* 10, 181), neben Pikrotin und Anamirtin (BARTH, KRETSCHY, *M.* 1, 98) (s. u.). — *D.* Die Kokkelskörner werden zweimal mit siedendem Alkohol ausgezogen, die alkoholischen Lösungen verdunstet, der Rückstand mit Wasser gekocht und die wässrige Lösung mit etwas Bleizucker gefällt. Das mit H_2S entbleite Filtrat wird eingedampft und das ausgeschiedene Pikrotoxin zunächst aus Wasser, dann aus Benzol und endlich wieder aus Wasser wiederholt umkrystallisirt (BARTH, *J.* 1863, 586; BARTH, KRETSCHY). — Durch wiederholtes sechsstündiges Aufkochen mit der 50fachen Menge Benzol lässt sich aus käuflichem Material das reine, in Benzol leichter lösliche Pikrotoxin ausziehen. Ungelöst bleibt Pikrotin (SCHMIDT, LÖWENHARDT, *B.* 14, 818). — Stark glänzende, rhombische Prismen Schmelzp.: 201° (B., K.). Wird von Vitriolöl allmählich intensiv orangeroth gefärbt. Schmeckt ausnehmend bitter; sehr giftig. Reducirt, beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Wandelt sich, beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung, in isomeres Pikrotoxid um. Beim Einleiten von HCl in eine siedende alkoholische Lösung entsteht ein klebriger Körper. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Wasser oder Benzol, in Pikrotoxinin um. Zersetzt sich, in verdünnter Kalilauge gelöst, schon nach 2 Stunden völlig. Verhalten von Pikrotoxin gegen Salpeterschwefelsäure: BARTH, KRETSCHY, *M.* 2, 803.

Pikrotoxin $C_{30}H_{34}O_{13}$. Nach PATERNÒ und OGLIALORO (*G.* 11, 41), SCHMIDT (*A.* 222, 322) sind Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6$ und Pikrotin nur Spaltungsprodukte des in den Kokkels-

körnern vorkommenden Pikrotoxins. $C_{30}H_{34}O_{13} = C_{15}H_{16}O_6 + C_{15}H_{18}O_7$ (P., O., *G.* 11, 49). — Das „Pikrotoxin" $C_{36}H_{40}O_{16}$ hält kein Krystallwasser. Schmelzp.: 199—200°. 1 Thl. Pikrotoxin löst sich bei 15° in 400 Thln. und bei 20° in 350 Thln. Wasser; 100 Thle. Benzol (Siedep.: 80°) lösen bei 21—22° 0,346 Thle. (SCHMIDT, *A.* 222, 317, 322). Wenig löslich in $CHCl_3$ und Aether; reichlich in Alkalien, kochendem Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen mit Natronkalk und Zinkstaub entsteht Aceton (?). Schmeckt ausnehmend bitter. Sehr giftig. Verhält sich gegen Vitriolöl, FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung wie oben bei Pikrotoxin angegeben. Zersetzt sich, schon beim Kochen mit Benzol, in Pikrotoxinin und Pikrotin. Noch rascher, und sogar schon in der Kälte, erfolgt die Spaltung durch Chloroform. Mit Acetylchlorid, in der Kälte, in Berührung entstehen Pikrotoxid und acetylirtes Pikrotin; beim Kochen mit Acetylchlorid wird kein Pikrotoxid gebildet, sondern ein bei 182—185° schmelzendes, fein krystallinisches Acetylderivat u. a. Körper (SCHMIDT, *A.* 222, 333). Liefert mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einen bei 227° schmelzenden Körper $C_{19}H_{22}O_9$ (P., O., *G.* 11, 51). Auf dieselbe Weise entsteht aus Pikrotoxinin die bei 245° schmelzende Verbindung $C_{19}H_{20}O_8$, welche mit Brom ein bei 180° schmelzendes Produkt $C_{19}H_{20}O_8Br_2$ liefert (P., O.). Salzsäuregas, in eine ätherische Pikrotoxinlösung geleitet, liefert Pikrotoxid und Pikrotin. Mit Brom entstehen sofort Brompikrotoxinin und Pikrotin (SCH.). Beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder Schmelzen mit Kali werden Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Harze gebildet. Eine trockene Mischung von 1 Thl. Pikrotoxin und 3—4 Thln. KNO_3 wird mit Vitriolöl durchfeuchtet und dann mit starker Kalilauge übersättigt; Niederschlag und Lösung färben sich hierbei lebhaft rothgelb (LANGLEY, *J.* 1862, 628).

Nachweis von Pikrotoxin (im Bier): LANGLEY; SCHMIDT, *J.* 1862, 629; KÖHLER, *J.* 1868, 796 und 893; BLAS, *J.* 1872, 936; DEPAIRE, *J.* 1872, 946; PALM, *Fr.* 24, 556; 27, 99. Weil die chemischen Reaktionen auf Pikrotoxin unsicher sind, wird allgemein anempfohlen, mit dem durch Aether u. s. w. ausgezogenen Pikrotoxin physiologische Versuche anzustellen.

Pikrotoxid $C_{15}H_{16}O_6$. *B.* Beim Behandeln von Pikrotoxin mit Acetylchlorid oder beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Pikrotoxinlösung (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 10, 83, 1100). — Krystallinisch. Schmilzt oberhalb 310°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Nach SCHMIDT (*A.* 222, 333) entsteht bei 10tägigem Stehen von 1 Thl. Pikrotoxin mit 5 Thln. Acetylchlorid, in der Kälte, Pikrotoxid, neben acetylirtem Pikrotin. Beide Produkte können durch Alkohol getrennt werden, in welchem Pikrotoxid viel weniger löslich ist. Pikrotoxid bildet feine Nadeln, die sich bei 210° bräunen und bei 225° schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Beim Einleiten von HCl in eine ätherische Pikrotoxinlösung entstehen Pikrotin und verschiedene andere Körper; darunter eine Verbindung von den Eigenschaften des Pikrotoxids von PATERNÒ und OGLIALORO, aber von anderer Zusammensetzung (SCH.).

Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$. *B.* Entsteht, neben Pikrotin, beim Kochen von Pikrotoxin mit Benzol oder $CHCl_3$ (BARTH, KRETSCHY) und bei der Einwirkung von HCl, Brom oder Acetylchlorid auf Pikrotoxin (SCHMIDT, *A.* 222, 340). — Krystallisirt, aus Wasser, mit $1 H_2O$ in rhombischen Tafeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 200—201° (SCH.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15—18° 0,138—0,148 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 21—22° 0,316—0,359 Thle. Leicht löslich in heifsem Wasser, siedendem Benzol, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Färbt Vitriolöl orangeroth. Giebt mit KNO_3, H_2SO_4 und KOH die LANGLEY'sche Reaktion. Liefert, mit Benzoylchlorid, einen aus Alkohol in Nadeln krystallisirenden Körper $(C_{15}H_{15}O_6)_2(C_7H_5O)_2O$ (?), der bei 237—238° schmilzt (SCH.). Pikrotoxinin ist sehr giftig.

Brompikrotoxinin $C_{15}H_{15}BrO_6$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Pikrotoxin oder Pikrotoxinin (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 10, 1100; SCHMIDT, A. 222, 331, 341). — Starkglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 250—255° (SCHM.). In Wasser fast unlöslich. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether.

Pikrotin $C_{25}H_{30}O_{12}$ oder $C_{15}H_{18}O_7$ (?). *V.* Findet sich in den Kokkelskörnern in doppelt so grofser Menge wie Pikrotoxin (BARTH, KRETSCHY). — *B.* Beim Kochen von Pikrotoxin mit $CHCl_3$ oder mit viel Benzol (PATERNÒ, OGLIALORO; SCHMIDT, *A.* 222, 344). Bei der Einwirkung von HCl auf eine ätherische Lösung von Pikrotoxin; bei der Einwirkung von Brom auf Pikrotoxin (SCHMIDT). — Krystallisirt mit $3^1/_2 H_2O$ in rhombischen Krystallen; krystallisirt auch mit $2^1/_2 H_2O$ und mit $5^1/_2 H_2O$. Beginnt, unter starker Gelbfärbung, bei 245° zu schmelzen und ist bei 250—251° völlig geschmolzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15—18° 0,156 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 21—22° 0,0226 Thle.

(SCHMIDT). Schmeckt sehr bitter. Nicht giftig. Färbt Vitriolöl, in der Kälte blassgelb, beim Erwärmen aber orangeroth. Wird von Brom, in der Kälte, kaum angegriffen. Liefert, mit Benzoylchlorid, bei 230° schmelzendes Benzoylpikrotin $C_{15}H_{17}O_7(C_7H_5O)$ (P., O.). Nach SCHMIDT entsteht mit Benzoylchlorid die Verbindung $C_{15}H_{15}O_6(C_7H_5O)$, welche (aus Alkohol) in Nadeln krystallisirt und bei 245° schmilzt. Reducirt, in der Hitze, FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Bleibt, beim Kochen mit Wasser oder Benzol, unverändert. Auch beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Pikrotinlösung tritt keine Umwandlung ein. Zersetzt sich, in verdünnter Kalilauge gelöst, langsamer als Pikrotoxin (erst nach 24 Stunden). Beim Kochen mit HJ (+ Phosphor) entsteht Pikrotoxinsäure. Verhalten gegen Salpeterschwefelsäure: BARTH, KRETSCHY, *M.* 2, 802.

Das von PATERNÒ und OGLIALORO (*B.* 10, 1100) beschriebene Pikrotoxidhydrat ist durch Pikrotoxin verunreinigtes Pikrotin (BARTH, KRETSCHY). Es liefert, beim Behandeln mit Acetylchlorid, Acetylpikrotid $C_{15}H_{17}(C_2H_3O)O_7$, das aus Alkohol in, bei 202° schmelzenden, Blättchen krystallisirt (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 12, 685; *G.* 11, 51).

Pikrotoxinsäure $C_{15}H_{18}O_4$. *B.* Bei 10stündigem Kochen von 25 g Pikrotin mit 150 ccm HJ (Siedep.: 126°) und 25 g rothem Phosphor (OGLIALORO, FORTE, *G.* 21 [2] 213). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 134°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Ag.$\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Anamirtin $C_{18}H_{24}O_{16}$. Findet sich, in sehr kleiner Menge, in den Kokkelskörnern und sammelt sich in den wässrigen Mutterlaugen von der Darstellung des Pikrotoxins und Pikrotins an. Es ist durch seine Schwerlöslichkeit in $CHCl_3$ und Benzol ausgezeichnet. Schmeckt nicht bitter. Nicht giftig. Reducirt weder Kupfer-, noch Silberlösung. Bräunt sich bei 260°, schwärzt sich vollständig, ohne zu schmelzen, bei 280° (BARTH, KRETSCHY).

Die früheren Untersuchungen über Pikrotoxin sind mit dem Gemenge der drei angeführten Körper angestellt und dürften sich wesentlich auf das in gröfserer Menge vorkommende Pikrotin beziehen. „Pikrotoxin" löst sich in 25 Thln. siedenden Wassers und in 150 Thln. Wasser von 14° (PELLETIER, COUERBE); leichter löslich in Alkalien; beim Erwärmen der alkalischen Lösung tritt Zersetzung ein. Wird der alkalischen Lösung nicht durch Aether entzogen, dies geschieht erst nach dem Ansäuern. Linksdrehend; $\alpha_j = -28,1°$ (BOUCHARDAT, BOUDET, *J.* 1853, 194); spec. Rotationsvermögen (in alkoholischer Lösung) für eine Säule von 1 mm Länge = $-0,3827°$ (PFAUNDLER, *J.* 1863, 587). — Nach BARTH (*J.* 1863, 586) liefert Pikrotoxin, beim Behandeln mit HNO_3, Oxalsäure. Mit Brom entsteht ein leicht zersetzbarer Körper $C_{12}H_{12}Br_2O_5$ (?). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht eine Säure $C_{12}H_{16}O_6$. Durch Salpeterschwefelsäure wird Nitropikrotoxin $C_{12}H_{13}(NO_2)O_5$ gebildet, das (aus Alkohol) in kleinen Nadeln krystallisirt. Verhalten von Pikrotoxin (Pikrotin?) gegen Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid: PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 12, 685.

Cocculin $C_{19}H_{26}O_{10}$. *V.* In kleiner Menge in den Kokkelskörnern (LÖWENHARDT, *A.* 222, 353). — *D.* Findet sich in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Pikrotoxins und wird durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser gereinigt. — Feine Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Färbt Vitriolöl nur schwach gelb. Giebt nicht die LANGLEY'sche Reaktion mit Salpeter.

Identisch mit dem von BARTH (*J. pr.* 91, 155) in den Kokkelskörnern aufgefundenen Körper $C_9H_{12}O_5$ (?).

88. Piscidin $C_{29}H_{24}O_8$. *V.* In der Rinde von Piscidia Erythrina (Jamaika) (HART, *Am.* 5, 39). — *D.* Das Extrakt der Rinde wird mit etwas Kalkhydrat und Wasser zum dicken Brei angerührt, auf $^1/_2$ Stunde in die Wärme gestellt und dann filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich, nach dem Zusatz von Wasser und Stehen, Piscidin aus. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich unzersetzt in koncentrirter HCl und wird daraus durch Wasser gefällt. Wird nicht gefällt durch alkoholische Bleilösung. Giftig.

89. Bestandtheile der Wurzel von **Podophyllum peltatum** *Linn.* (PODWYSSOTZKI, *B.* 15 [2] 377; KÜRSTEN, *B.* 24 [2] 645; vgl. GUARESCHI, *B.* 12, 683).

1. **Podophyllotoxin** $C_{23}H_{24}O_9 + 2H_2O = C_{20}H_{15}O_6(OCH_3)_3 + 2H_2O$. Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 93—95° (K.). Wenig löslich in Wasser, Aether und Benzol. Geht, durch Kochen mit alkoholischem NH_3, in das isomere **Pikropodophyllin** über, das bei

227° schmilzt. Bei der Oxydation durch eine alkalische Chamäleonlösung entstehen ein bei 170° schmelzender Körper und **Podophyllsäure** $C_{20}H_{24}O_9$ (Nadeln; Schmelzp.: 158—160°).

2. **Pikropodophyllinsäure.** Identisch mit Podophyllsäure (s. o.) (?).

3. **Podophylloquercetin** $C_{28}H_{16}O_{10}$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 275—277°. Liefert ein **Acetylderivat** $C_{28}H_{12}(C_2H_3O)_6O_{11}$ (Schmelzp.: 180—182°) und ein **Benzoylderivat** $C_{28}H_{12}(C_7H_5O)_6O_{11}$ (Schmelzp.: 239°) (K.).

90. Bestandtheile von **Polyporus officinalis** (Schmieder, *J.* 1886, 1823): **Verbindung** $C_{15}H_{24}O$ (Schmelzp.: 75°) **Agaricol** $C_{10}H_{16}O$ (Schmelzp.: 223°), $C_{29}H_{54}$ (Schmelzp.: 125 bis 126°), $C_{22}H_{46}$ (Schmelzp.: 45°, **Oel** $C_9H_{18}O$, **Verbindung** $C_{11}H_{18}O$, Harze u. s. w.

91. Primulacampher $C_{11}H_{12}O_5$. *V.* In der Wurzel von Primula veris. Wird durch Destillation der Wurzel mit Wasser erhalten (Mutschler, *A.* 185, 222). — Sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 49°. Siedet oberhalb 200° unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Riecht anisartig. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge oder beim Behandeln mit Chromsäuregemisch, Salicylsäure.

92. Pyroguajacin $C_{18}H_{18}O_3$. *B.* Bei der trocknen Destillation des Guajakharzes (Pelletier, Deville, *A.* 52, 402; Ebermayer, *J.* 1854, 612; Hlasiwetz, *A.* 106, 381) und der Guajakharzsäure (Hlasiwetz, *A.* 119, 277). — *D.* Man destillirt gröblich zerstofsenes und mit Bimssteinstücken gemischtes Guajakharz aus einer gusseisernen Retorte und unterwirft die Oelschicht des Destillates der Destillation mit gespannten Wasserdämpfen. Hierbei geht zunächst Guajol, dann Guajakol und zuletzt Pyroguajacin über. Aus dem Guajakol scheidet sich, nach mehrmonatlichem Stehen, noch Pyroguajacin ab. Es wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (Wieser, *M.* 1, 595). — Rhombische Krystallblättchen. Schmelzp.: 180,5°; Siedep.: 258° bei 80—90° mm; Dampfdichte = 9,53 (ber. = 9,76) (Wieser). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, schwer in Alkohol, nicht sehr leicht in Aether. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelblauer Farbe; aus der Lösung werden, durch Wasser, dunkelblaue Flocken gefällt. Liefert, beim Erhitzen mit Zinkstaub, Guajen $C_{12}H_{12}$. Beim Schmelzen mit Kali entsteht zunächst ein Körper $C_{12}H_{12}O_2$ und bei längerer Einwirkung eine kleine Menge einer in Nadeln krystallisirenden Säure. — $K_2.C_{18}H_{16}O_3$. Scheidet sich als Pulver ab, beim Eintragen von Kalium in eine Lösung von Pyroguajacin in absolutem Aether (W.).

Diacetylpyroguajacin $C_{22}H_{22}O_5 = C_{18}H_{16}(C_2H_3O)_2O_3$. *D.* Aus Pyroguajacin und Acetylchlorid (Wieser). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

Dibenzoylpyroguajacin $C_{28}H_{26}O_5 = C_{18}H_{16}(C_7H_5O)_2O_3$. Krystallisirt schwer und undeutlich (aus Eisessig). Schmelzp.: 179° (W.).

Tribrompyroguajacin $C_{18}H_{15}Br_3O_3$. *D.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Pyroguajacin (Wieser). — Röthlichgelbe, kugelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 172°. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol.

Verbindung $C_{12}H_{12}O_2$. *B.* Beim Schütteln von Pyroguajacin mit Kali (Wieser). — Krystalle. Schmelzp.: 202°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sowie in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau; nach einiger Zeit entsteht ein blaugrauer Niederschlag, und die Lösung wird farblos. Geht, beim Erhitzen mit Zinkstaub, in Guajen $C_{12}H_{12}$ über. Liefert mit Acetylchlorid ein krystallisirtes Acetylderivat.

93. Pyrokresol $C_{15}H_{14}O$. *V.* Im Steinkohlentheer. Wird bei der Darstellung von Phenol und Kresol als Nebenprodukt gewonnen (H. Schwarz, *B.* 15, 2201; 16, 2141). — *D.* Die bei der Destillation von Rohphenol bei 320—350° überdestillirenden Antheile werden zwischen warmen Pressen gepresst, wodurch das niedrig schmelzende γ-Pyrokresol abgeschieden wird. Die höher schmelzenden Antheile krystallisirt man wiederholt aus Benzol um. Dabei scheidet sich zunächst α-Pyrokresol ab.

α-Pyrokresol. Silberweifse, atlasglänzende, dünne Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 195°. Sublimirt äufserst leicht.

β-Pyrokresol. Erstarrt bei 124°.

γ-Pyrokresol. Nadeln. Erstarrt bei 104—105°. In Benzol u. s. w. löslicher als α-Pyrokresol; sublimirt auch nicht so leicht wie dieses.

Beim Glühen mit Zinkstaub werden die drei Pyrokresole nicht verändert. Durch CrO_3 und Essigsäure werden sie in Pyrokresoloxyde übergeführt. Beim Versetzen der

eisessigsauren Lösung mit überschüssigem Brom fallen braungelbe, mikroskopische Nadeln von Additionsprodukten $C_{15}H_{13}BrO.Br_2$ heraus, die sehr unbeständig sind und, schon beim Erwärmen mit Wasser, in HBr und Dibrompyrokresole $C_{15}H_{12}Br_2O$ zerfallen. Das Dibromderivat aus dem α- und γ-Pyrokresol krystallisiren in rhombischen Blättchen; Schmelzp.: 215°. Salpetersäure wandelt die Pyrokresole in Pyrokresoloxyde um; mit Salpeterschwefelsäure entstehen Tetranitropyrokresoloxyde. Mit Schwefelsäure liefern die Pyrokresole Sulfonsäuren.

Trichlorpyrokresol $C_{15}H_{11}Cl_3O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von α-Pyrokresol in $CHCl_3$ (BOTT, MILLER, *Soc.* 55, 52). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Fängt gegen 225° zu schmelzen an. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig, löslich in $CHCl_3$.

Pyrokresoloxyde $C_{15}H_{12}O_2$. *B.* Durch Eintragen von CrO_3 in eine eisessigsaure Lösung der Pyrokresole (SCHWARZ).

α-Oxyd. Lange Nadeln. Erstarrt bei 168°. In Alkohol viel löslicher als α-Pyrokresol. Destillirt ohne Verkohlung. Giebt, in essigsaurer Lösung, mit Brom ein Additionsprodukt, das, beim Kochen mit Kali, in das in Nadeln krystallisirende Oxyd $C_{15}H_{12}O_3$ (?) übergeht, welches in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. α-Pyrokresoloxyd liefert keine Sulfonsäure. Wird durch Erhitzen mit HJ und Phosphor auf 180° in α-Pyrokresol zurückverwandelt.

β-Oxyd. Krystalle. Erstarrt bei 95°.

γ-Oxyd. Rhombische Täfelchen (aus Ligroïn). Erstarrt bei 77°.

α-Dinitropyrokresoloxyd $C_{15}H_{10}N_2O_6 = C_{15}H_{10}(NO_2)_2O_2$. *B.* Beim Eintragen von α-Pyrokresoloxyd in kalte, konc. HNO_3 (BOTT, MILLER, *Soc.* 55, 53). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt, unter geringer Zersetzung, gegen 235°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heifsem Nitrobenzol.

Tetranitropyrokresoloxyd $C_{15}H_8N_4O_{10} = C_{15}H_8(NO_2)_4O_2$. *D.* Man kocht die Pyrokresole mit einem Gemisch aus 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. konc. Salpetersäure bis zur Verflüchtigung der Salpetersäure. Dann wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag erst aus Nitrobenzol und dann aus Salpetersäure umkrystallisirt (SCHWARZ).

α-Derivat. Feine, hellgelbe Blättchen. Sehr schwer löslich in Eisessig, konc. HNO_3 u. s. w. Unlöslich in Kalilauge.

β-Derivat. Gleicht dem α-Derivat. In Lösungsmitteln löslicher als das α-Derivat.

γ-Derivat. Gelbe Wärzchen (aus Alkohol).

α-Diaminopyrokresoloxyd $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_{15}H_{10}(NH_2)_2O_2$. *B.* Aus dem Dinitroderivat mit Sn und HCl (BOTT, MILLER, *Soc.* 55, 54).

α-Tetraminopyrokresoloxyd $C_{15}H_{16}N_4O_2 = C_{15}H_8(NH_2)_4O_2$. *B.* Aus dem α-Tetranitroderivat mit Sn + HCl (BOTT, MILLER). — Grünlichgelbes Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Aether.

94. Quassiin $C_{32}H_{42}O_{10}$ (?). *V.* In dem Holze von Quassia amara und Q. excelsa (WIGGERS, *A.* 21, 41). — *D.* 1 Thl. fein geraspeltes Quassiaholz wird in $4^1/_2$ Thln. kochendes Wasser eingetragen, das Gemisch 6 Stunden lang warm gehalten, dann dekantirt und der Rückstand ein zweites Mal in der gleichen Weise behandelt. Die gesammten wässrigen Auszüge werden, in gelinder Wärme, bis auf 10 l verdunstet und dann mit Tannin gefällt. Der gewaschene Niederschlag wird mit Wasser angerührt und mit $PbCO_3$ im Wasserbade verdunstet. Den Rückstand kocht man wiederholt mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung und krystallisirt das ausgeschiedene Quassiin wiederholt aus wässrigem Alkohol um (OLIVERI, DENARO, *G.* 14, 1). Ausbeute: 0,03 % vom Quassiaholze. — Perlmutterglänzende, feine Nadeln; monokline Krystalle. Schmilzt bei 210—211° und erstarrt amorph (O., D.). 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,2529 Thle. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, $CHCl_3$ und Essigsäureanhydrid; wenig in Aether. Nach CHRISTENSEN (*J.* 1882, 1116) löst sich Quassiin bei 15° in 1530 Thln. Wasser, in 30 Thln. Weingeist (von 80 %) in 2,1 Thln. $CHCl_3$; für die Chloroformlösung ist $[\alpha]_D = +37,8°$. Löslich in freien Alkalien und koncentrirten Säuren, aber nicht in Alkalicarbonaten. Wird durch Alkalien verharzt. Die wässrige Lösung reducirt FEHLING'sche Lösung; wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird durch Tannin gefällt. Geht, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Quassid über. Essigsäureanhydrid ist ohne Wirkung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Anhydrid $C_{32}H_{38}O_8$. Mit PCl_5 wird HCl entwickelt; behandelt man das Produkt mit Wasser, so resultirt ein Pulver $C_{32}H_{36}Cl_5O_8$, das bei 119—120°, unter Zersetzung, schmilzt (OLIVERI, DENARO, *G.*, 15, 8). Mit Brom entsteht Tribromquassid. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 100°, in CH_3Cl und Quassiasäure. Beim Erhitzen von Quassiin mit Jodwasserstoffsäure (spec.

Gew. = 1,7) und rothem Phosphor auf 150—280° entstehen 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$ (Siedep.: 220—240°) u. a. Körper (OLIVERI, *G.* 17, 575).

Das Harz, welches bei der Darstellung von Quassiin als Nebenprodukt gewonnen wird und wahrscheinlich von einer Zersetzung des Quassiins herrührt, liefert beim Glühen mit Zinkstaub: Naphtalin, einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ (Siedep.: 173—178°), neben kleinen Mengen anderer Kohlenwasserstoffe (O., D.).

Phenylhydrazinderivat $C_{42}H_{52}N_4O_8$. *B.* Kanariengelbes, amorphes Pulver, (OLIVERI, *G.* 18, 169). Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen.

Quassid $C_{32}H_{40}O_9$. *B.* Bei 24stündigem Erwärmen von 5 Thln. Quassin mit 50 Thln. H_2O und 2 Thln. H_2SO_4 auf 90° (OLIVERI, DENARO, *G.* 14, 4). Man filtrirt die warme Flüssigkeit; aus dem Filtrirt scheidet sich, beim Stehen, das Quassiin aus. — Amorph. Schmelzp.: 192—194°. Schmeckt sehr bitter. Löslich in Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wandelt sich, beim Kochen mit wässrigem Alkohol, in Quassiin um.

Tribromquassid $C_{32}H_{37}Br_3O_5$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Quassiinlösung mit einer Lösung von Brom in Eisessig (OLIVERI, DENARO, *G.* 14, 6). — Gelbliches Pulver. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 155°. Löslich in kochendem Alkohol.

Anhydrid $C_{32}H_{38}O_8$. *B.* Bei $^1/_4$stündigem Kochen von 8 g Quassiin mit 15 g Essigsäureanhydrid und 5 g Natriumacetat (OLIVERI, DENARO, *G.* 15, 6). — Pulver. Schmilzt gegen 150—158°. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Quassiasäure $C_{30}H_{38}O_{10} + H_2O$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von je 5 g Quassiin mit 40 ccm Salzsäure (gleiche Volume rauchende Salzsäure und Wasser) (OLIVERI, DENARO, *G.* 14, 7; OLIVERI, *G.* 17, 570). Versetzt man das Produkt mit Wasser, so fällt erst ein Harz aus und dann Quassiasäure, welche man aus Alkohol umkrystallisirt. — Kleine, seideglänzende, monokline Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 244 bis 245°. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 0,0043 Thle.; wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit röthlichgelber Farbe. Die wässrige Lösung wird durch $FeCl_3$ grünlichgelb gefärbt. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

Salze: OLIVERI, *G.* 17, 573. — $Ba.C_{30}H_{36}O_{10} + 7H_2O$. Gelblichrothe, krystallinische Masse. — $Pb.C_{30}H_{36}O_{10} + 6H_2O$. Gelber Niederschlag. — $Fe_2(C_{30}H_{36}O_{10})_3$. Braungrüner, amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Hydroxylaminderivat $C_{30}H_{36}N_2O_{10}$. Gelbliche Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 228—230° (OLIVERI, *G.* 17, 575).

Zusammensetzung von Quassiin (und Pikrasmin) verschiedenen Ursprungs: MASSUTE, *B.* 23 [2] 349.

95. Quercetagetin $C_{27}H_{22}O_{13} + 4H_2O$. *V.* In den Blüthen verschiedener Tagetesarten, namentlich Tagetes patula (LATOUR, MAGNIER, *Bl.* 28, 337). — *D.* Die Blüthen werden mit Alkohol (von 85%) erschöpft, die Lösung mit $^1/_5$ Vol Wasser versetzt, dann $^4/_5$ des Alkohols abdestillirt, der Rückstand abfiltrirt und an der Luft getrocknet. Er wird dann mit dem vierfachen Gewicht Sand vermengt, mit CS_2 (oder $CHCl_3$) extrahirt und hierauf mit Alkohol ausgekocht. Aus der mit Thierkohle behandelten, alkoholischen Lösung fällt man, durch Wasser, Quercetagetin und krystallisirt dieses wiederholt aus wässrigem Alkohol um. — Gelbe Krystalle.

96. Quercin, Eichenbitter. *V.* In der Eichenrinde (GERBER, *A.* 48, 348). — *D.* Man kocht Eichenrinde mit Kalkmilch aus, filtrirt heifs, versetzt das Filtrat mit K_2CO_3, filtrirt wieder, dampft ein und behandelt den Rückstand mit Alkohol (von 80%). — Kleine, bitterschmeckende Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

97. Raphanol $C_{29}H_{58}O_4$ (?). *V.* Im schwarzen Rettig (Raphanus niger) und anderen Cruciferen (MOREIGNE, *Bl.* [3] 15, 797). Wird durch Destillation des Rettigs mit Wasser gewonnen. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 62°. Unlöslich in Wasser und kalten Alkalien.

Ist ein Säureanhydrid (?).

98. Rhinacanthin $C_{14}H_{18}O_4$. *V.* In der Wurzel von Rhinantus communis (Ostindien) (LIBORIUS, *J.* 1881, 1022). — Zähes Harz. Geschmacklos. Löslich in Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, nach dem Kochen mit Salzsäure.

99. Roccellinin $C_{18}H_{16}O_7$. *V.* In der Flechte Roccella tinctoria (STENHOUSE, *A.* 68, 69). — *D.* Die Flechte wird mit Kalkmilch ausgezogen, die Lösung mit HCl gefällt und der

Niederschlag mit Alkohol gekocht. Man verdunstet den Alkohol zur Trockne, kocht den Rückstand mit Wasser aus und krystallisirt das ungelöste Roccellinin aus starkem Alkohol um. — Haarfeine, seideglänzende Krystalle. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol und Aether, wenig löslich in kochendem Alkohol. Wird durch Metallsalze nicht gefällt. Leicht löslich in Alkalien. Wird durch Chlorkalklösung gelbgrün gefärbt.

100. Scoparin $C_{20}H_{20}O_{10} + 5H_2O = CH_3O.C_6H_3(OH).C_{13}H_8O_3(OH)_5 + 5H_2O$. *V.* Neben Sparteïn, in Spartium Scoparium *L.* (STENHOUSE, *A.* 78, 15; GOLDSCHMIEDT, HEMMELMAYR, *M.* 14, 202). — *D.* Das wässrige Dekokt der Pflanze wird eingeengt, die beim Erkalten sich allmählich ausscheidende Gallerte in siedendem Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, gelöst und dann nochmals aus Wasser umkrystallisirt. — Scheidet sich, aus wässriger Lösung, meist gallertartig ab, beim Verdunsten der Lösung (in Alkohol von 70%) in kleinen, hellgelben Krystallen. Schmilzt bei 202—219°, unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, sehr leicht in Alkalien, leicht in Erden. Die Lösungen sind grüngelb. Färbt sich mit Chlorkalklösung dunkelgrün. Liefert, bei Einwirkung von HNO_3, Pikrinsäure. Beim Kochen mit absol. Alkohol entsteht ein isomeres Scoparin, das in Wasser, Alkohol u. s. w. schwerer löslich ist als das normale. Durch Lösen in Alkalien und Fällen der Lösung mit Essigsäure geht das isomere Scoparin aber wieder in das gewöhnliche über. Beim Kochen mit Schwefelsäure (von 10—20%) entsteht ein Körper $C_{20}H_{16}O_8 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (G., H.). Beim Kochen mit Kalilauge (von 7%) entsteht Acetovanillon $CH_3O.C_6H_3(OH).CO.CH_3$, neben wenig Phloroglucin. Beim Schmelzen mit KOH entstehen Vanillinsäure, Protocatechusäure, dann Essigsäure und Phloroglucin (HLASIWETZ, *A.* 138, 190; GOLDSCHMIEDT, HEMMELMAYR, *M.* 15, 342). Bei 30stündigem Kochen mit Salzsäure (von 9%) entsteht die Verbindung $C_{20}H_{16}O_8$. Entwässertes Scoparin verliert bei 230° $3\frac{1}{2}H_2O$. Färbt Thonerdebeizen gelb an. — $Ba(C_{20}H_{19}O_{10})_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Dunkelgelbes, amorphes Pulver (G., H.).

Aethyläther $C_{22}H_{24}O_{10} = CH_3O.C_{19}H_{16}O_8.OC_2H_5$. *B.* Man kocht 20 g Scoparin mit 3 g KHO, gelöst in 1,5 l Alkohol und 4 g C_2H_5J, fügt noch 3 g KOH und 3 g C_2H_5J zu und kocht 6 Stunden lang (GOLDSCHMIEDT, HEMMELMAYR, *M.* 14, 216; 15, 328). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 272°, unter Zersetzung. Verliert bei 283° $3H_2O$. Schwer löslich in Benzol.

Pentacetyläthylätherscoparin $C_{32}H_{34}O_{15} = (CH_3.CO)_5.C_{20}H_{14}O_{10}.C_2H_5$. *B.* Bei 5stündigem Kochen von Aethylätherscoparin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GOLDSCHMIEDT, HEMMELMAYR, *M.* 15, 330). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Aether und Ligroïn.

Hexacetylscoparin $C_{32}H_{32}O_{16} = C_{20}H_{14}O_{10}.(CO.CH_3)_6$. Täfelchen (aus Benzol) (G., H., *M.*, 14, 214). Monokline (BLUMRICH, *M.* 15, 317) Nadeln. Schmilzt bei 255—256°, unter Zersetzung (GOLDSCHMIEDT, HEMMELMAYR, *M.* 15, 317). Fast unlöslich in Aether; schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Hexabenzoylscoparin $C_{62}H_{44}O_{16} = C_{20}H_{14}O_{10}(C_7H_5O)_6$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 190° von 2 g Scoparin, 10 g Benzoësäureanhydrid und 1 g Natriumbenzoat (GOLDSCHMIEDT, HEMMELMAYR, *M.* 15, 327). — Hellgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 148—150°.

Verbindung $C_{20}H_{16}O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei 38stündigem Kochen von 2 g Scoparin mit 1 l Salzsäure (von 9%) (GOLDSCHMIEDT, HEMMELMAYR, *M.* 15, 351). — Bräunlichgelbes Pulver. Schmelzp.: 297°. Löslich in verd. Kalilauge. Beim Kochen mit Kalilauge (von 12%) entsteht Acetovanillon.

101. Scrophularin. *V.* In dem blühenden Kraute von Scrophularia nodosa *L.* (WALZ, *J.* 1853, 567). Destillirt man die Pflanze mit Wasser, so gehen Essigsäure und ein fester Körper (Scrophularosmin) über. Die rückständige Lösung befreit man, durch Bleizucker und Bleiessig, von Beimengungen und dampft dann ein. — Krystallinische Schuppen. Löslich in Wasser. Schmeckt bitter.

In der Scrophularia aquatica *L.* ist ein anderer Bitterstoff enthalten (WALZ).

102. Shikimipikrin $C_7H_{10}O_8$ (?). *V.* In den Früchten von Illicium religiosum *Sieb.* (EYKMAN, *R.* 4, 53). — Grofse, durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 200°. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 6,2 Thle.; 100 Thle. Aether lösen 1—2 Thle. Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$ und Ligroïn.

103. Smilacin, Pariglin $C_{18}H_{30}O_6$ (?). *V.* In der Sassaparillawurzel (Smilax Sarsaparilla), und zwar in der Rinde mehr als im inneren Theile (THUBEUF, *A.* 5, 204; 14, 76; BATKA, *A.* 11, 305; POGGIALE, *A.* 13, 84; HENRY, *A.* 14, 77; PETERSEN, *A.* 15, 74; 17, 166). Wird aus der Wurzel, durch Auskochen mit Weingeist, erhalten. — Warzenförmig vereinigte kleine Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter bei Siedehitze. Löslich in Alkalien.

104. Spergulin $(C_5H_7O_2)_x$. *V.* In den Samen von Spergula vulgaris und Sp. maxima (HARZ, *J.* 1878, 960). — Amorph. Die alkoholische Lösung fluorescirt intensiv blau.

105. Strophantin $C_{31}H_{48}O_{12}$. *V.* In den Samen von Strophantus hispidus (HARDY, GALLOIS, *J.* 1877, 945; ARNAUD, *B.* 21 [2] 734). — Blättchen. $[\alpha]_D = +30^0$. Löst sich bei 18^0 in 43 Thln. Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (A.). Unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol. Ist ein Glykosid (?).

106. Tanacetin $C_{11}H_{16}O_4$. *V.* Im Kraute und den Blüthen von Tanacetum vulgare (LEPPIG, *J.* 1882, 1175). — Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether.

107. Tanginin $C_{27}H_{40}O_8$. *V.* In den Fruchtkernen von Tanginia venenifera (Madagaskar) (ARNAUD, *J.* 1889, 2031). — Rhombische Lamellen. — $Ba.C_{27}H_{42}O_{10}$.

108. Tulucunin $C_{10}H_{14}O_4$. *V.* In der Rinde von Carapa Tulucuna (Guyana) (CAVENTOU, *J.* 1859, 583). — *D.* Das wässrige Extrakt der Rinde wird zum Syrup verdampft, dieser mit Weingeist erschöpft, der Auszug mit Kalkmilch versetzt, filtrirt und verdunstet. — Hellgelbe, amorphe Masse. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Wird von Vitriolöl, in der Kälte, blau gefärbt, ebenso bei schwachem Erwärmen mit Wein- oder Oxalsäure.

109. Umbellol $C_8H_{12}O$ s. Lorbeeröl S. 548.

110. Urson $C_{30}H_{48}O_3 + 2H_2O = O\left\langle\begin{matrix}C_{15}H_{24}\\C_{15}H_{23}(OH)\end{matrix}\right\rangle O + 2H_2O$. *V.* In den Blättern von Arbutus Uva ursi (TROMMSDORFF, *J.* 1854, 659; GINTL, *M.* 14, 255). In den Blättern einer neuholländischen Epacrisart (ROCHLEDER, *Z.* 1866, 382). — *D.* Die Blätter der Bärentraube werden mit dem gleichen Gewicht Aether ausgezogen und das sich aus dem Aether ausscheidende Pulver aus Alkohol umkrystallisirt. — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 264—266^0. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in Aether, kaum in kaltem Alkohol. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht ein gegen 260^0 siedender Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$.

Acetylderivat $C_{32}H_{50}O_4 + 5H_2O = C_{30}H_{47}O_3.C_2H_3O + 5H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 264^0 (GINTL, *M.* 14, 261).

Benzoylderivat $C_{37}H_{52}O_4 = C_{30}H_{47}O_3 \cdot C_7H_5O$. Amorphes Pulver. Schmelzp.: 214^0 (GINTL).

111. Viscin $C_{10}H_{24}O_4$ (?). *V.* In der Rinde von Viscum album (REINSCH, *J.* 1860, 541). — *D.* Die abgeschabte, mit etwas Wasser zusammengestellte Rinde wird ausgepresst, das Filtrat erst mit Alkohol (von 90%) und dann mit kaltem Aether behandelt, welcher das Viscin aufnimmt. — Honigartige Masse; geschmacklos. Liefert bei der Destillation ein bei 227—229^0 siedendes Oel (Viscen) u. a. Körper. Das Viscin scheidet, mit koncentrirter Natronlauge, ein krystallisirtes Natronsalz ab.

Aufser Viscin ist in der Mistelrinde **Viscikautschin** $C_8H_{16}O$ enthalten, eine zähe klebrige Masse, vom spec. Gew. = 0,978, die sich nicht in Alkohol (von 90%) und kaltem Aether löst.

112. Vitin $C_{20}H_{32}O_2 = C_{20}H_{31}O.OH$. *V.* Als Ueberzug auf den Beeren der amerikanischen Weinrebe (SEIFERT, *M.* 14, 719). — *D.* Man lässt die unverletzten Beeren einige Tage lang mit $CHCl_3$ stehen, dampft die Chloroformlösung ein, extrahirt den Rückstand mit Wasser, trocknet ihn bei 50—60^0 und trägt ihn in siedenden Alkohol ein. Nach dem Erkalten filtrirt man und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 250—255^0. Für eine Lösung von

0,4175 g in 100 ccm Alkohol ist bei l = 2 dm $[\alpha]_D^{18} = +59,87^0$. Leicht löslich in heifsem Alkohol und in $CHCl_3$, schwerer in Aether und CCl_4, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Reagirt schwach sauer. Schwer löslich in Soda. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Vitriolöl eine purpurrothe Lösung, die in bedeutender Verdünnung stark fluorescirt. — $NH_4.C_{20}H_{31}O_2 + C_{20}H_{32}O_2$. Lange Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — $Ca(C_{20}H_{31}O_2)_2.2C_{20}H_{32}O_2$ (bei 100°). Lange Nadeln. — $Pb(C_{20}H_{31}O_2)_2.2C_{20}H_{32}O_2$ (bei 100°). Amorph. — $Cu(C_{20}H_{31}O_2)_2.2C_{20}H_{32}O_2$ (bei 100°). Niederschlag, aus hellblauen, mikroskopischen Nadeln bestehend. — $Ag.C_{20}H_{31}O_2 + C_{20}H_{32}O_2$ (bei 100°). Niederschlag. Löst sich in Aether.

Acetylderivat $C_{22}H_{34}O_3 = C_{20}H_{31}O(O.C_2H_3O)$. Lange Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 239° (SEIFERT). Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol.

113. Xanthoxylin $C_{10}H_{12}O_4$. *V.* Im japanesischen Pfeffer (den Früchten von Xanthoxylum piperitum *De C.*) (STENHOUSE, *A.* 89, 251; 104, 236). — *D.* Der Pfeffer wird mit Wasser destillirt und das übergegangene Oel für sich destillirt. Hierbei geht bis 130° Xanthoxylen $C_{10}H_{16}$ über, aus dem Rückstand scheidet sich, beim Stehen, Xanthoxylin aus. — Grofse, schiefwinkelige Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 80°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird nicht durch Metallsalze gefällt. Giebt mit HNO_3 Oxalsäure.

Isomer mit Cantharidin.

XV. Farbstoffe.

Es sind im Folgenden nur diejenigen Farbstoffe aufgeführt, deren Konstitution zur Zeit noch unbekannt ist, und welche daher bis jetzt nicht haben in's System der organischen Chemie eingereiht werden können.

Qualitative Analyse der käuflichen Farbstoffe: WITT, *Fr.* 26, 100; WEINGÄRTNER, *Fr.* 27, 232.

Die Wolle nimmt, beim Färben mit überschüssigen, substantiven Farbstoffen, diese im Verhältniss der Molekulargewichte oder einfacher Multipla derselben auf (KNECHT, APPLEYARD, *B.* 22, 1125).

a. Natürlich vorkommende Farbstoffe.

1. Alkannin $C_{15}H_{14}O_4$. *V.* In der Wurzel von Anchusa tinctoria (PELLETIER, *A.* 6, 27; BOLLEY, WYDLER, *A.* 62, 151). — *D.* Die Wurzel wird mit Ligroïn erschöpft und das aus dem Ligroïn ausgeschiedene Alkannin in schwacher Kalilauge gelöst. Man schüttelt die Lösung mit Aether und fällt sie dann mit CO_2 oder mit Essigsäure (LIEBERMANN, RÖMER, *B.* 10, 2428). Der Niederschlag wird nochmals durch Behandeln mit Kalilauge und CO_2 (oder Essigsäure und schliefslich HCl) gereinigt und dann in Aether gelöst (CARNELUTTI, NASINI, *B.* 13, 1514). — Dunkelbraunrothe Masse, mit metallischem Reflex. Erweicht unter 100°. Nicht besonders löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, am besten noch in $CHCl_3$ und Eisessig. Löslich in Alkalien mit blauer Farbe. Wird von NaBrO und von koncentrirter Salpetersäure zu Oxalsäure und Bernsteinsäure oxydirt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Methylanthracen (Schmelzp.: 203°) (L., R.). — $2BaO.5C_{15}H_{14}O_4$. Wird als dunkelblaues Pulver erhalten, durch Fällen einer alkoholischen Alkanninlösung mit $BaCl_2$ und NH_3 (C., N.). Unlöslich in Wasser.

Diacetat $C_{19}H_{18}O_6 = C_{15}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$. *B.* Durch Kochen von Alkannin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; Acetylchlorid wirkt auf Alkannin nicht ein (CARNELUTTI, NASINI). — Schmutziggelbe, mikroskopische Krystallkörner (aus Eisessig).

2. Der Saft der Früchte von **Anacardium** orientale (s. officinarum — Elephantenläuse) und jener von An. occidentale wird an der Luft schwarz. Der Saft wurde früher als unauslöschliche Tinte benutzt; er ist giftig.

3. Farbstoffe des **Auges, Sehpurpur.** Findet sich in der Retina der Thiere. Am Lichte verschwindet die purpurrothe Farbe des Sehpurpurs, wird aber in der Dunkelheit wieder hergestellt (BOLL, *J. Th.* 1877, 313). — Der Sehpurpur ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und löst sich nur in Galle oder in wässrigen Lösungen gallensaurer (cholsaurer) Salze (KÜHNE, *J. Th.* 1877, 315). — Verhalten des Sehpurpurs: KÜHNE, *J. Th.* 1877, 313; EWALD, KÜHNE, *J.* 1878, 279; AYRES, *J. Th.* 1879, 259.

Darstellung der Chromophane des Auges (Chlorophan, Xanthophan, Rhodophan): Kühne, *J. Th.* 1882, 319.

Gelber Farbstoff der Retina von Fröschen: Kühne, *J. Th.* 1878, 282. — Braunes Pigment in den Augen von Hühnern: Mays, *J. Th.* 1879, 260; gelber und rother Farbstoff in der Retina von Hühnern: s. Luteïn.

4. Blauer Farbstoff aus **Baumwollsamenöl** $C_{17}H_{24}O_4$. *B.* Bei 5—6stündigem Erwärmen des Oels mit 3—4% Vitriolöl auf 100° (Kuhlmann, *J.* 1861, 943). — Amorph, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol (von 90%), CS_2 und $CHCl_3$. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe, sehr wenig löslich in Alkalien.

5. Farbstoff aus dem Holze **Beth-a-barra** (von der Westküste Afrikas) (Sadtler, Rowland, *Am.* 3, 22). — *D.* Das zerkleinerte Holz wird mit schwacher Sodalösung ausgekocht, die Lösung mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol (von 80%) ausgekocht. — Gelbe Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 135°. Entspricht bei 100° der Formel $C_{28}H_{29}O_5 + 3H_2O$ (?) und bei 125° der Formel $C_{28}H_{29}O_5$ (oder $C_{22}H_{23}O_4$). Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in sehr verdünnten Lösungen von ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit dunkelrother Farbe. Wird von Natriumamalgam in einen farblosen, krystallisirten Körper übergeführt.

6. Bixin $C_{28}H_{34}O_5$. *V.* Im „Orlean", der aus den Früchten von Bixa Orellana (Guiana, Brasilien) dargestellt wird (Piccard, *J.* 1861, 709; Mylius, *J.* 1864, 546; Stein, *J.* 1867, 731). Die Fruchtkapseln werden aufgedrückt und die mit rothem, harzigem Mark überzogenen Samen unter Wasser zerrieben. Man lässt die Masse gähren, wobei sich „Orlean" absetzt. — *D.* Man digerirt 1½ kg von Blättern gereinigten Orleans mit 2½ kg Weingeist (von 80%) und 150 g calcinirter Soda bei 80°, filtrirt warm, presst den Rückstand zwischen erwärmten Platten und zieht ihn nochmals mit 1½ kg Weingeist (von 60%) warm aus. Die alkoholischen Lösungen werden mit dem halben Volumen Wasser und mit koncentrirter Sodalösung ausgefällt. Den Niederschlag von Natriumbixin löst man in kaltem Alkohol (von 60%) und fällt abermals mit Wasser und Soda und zerlegt das Gefällte mit HCl. Das Filtrat von Natriumbixin fällt man mit HCl, trocknet den Niederschlag und behandelt ihn mit Aether, welcher amorphes Bixin ungelöst lässt (Etti, *B.* 11, 864). — Dunkelrothe, mikroskopische Blättchen; metallglänzend. Schmelzpunkt: 175—176° (Etti). Spec. Gew. = 1,070 bei 15° (Greshoff, *B.* 3, 166). Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, in amorphes Bixin um. Unlöslich in Wasser, äufserst wenig löslich in Aether, schwer in Alkohol, Benzol, CS_2 und Eisessig, leichter löslich in $CHCl_3$ und kochendem Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe; Wasser fällt aus der Lösung einen schmutzig dunkelgrünen Niederschlag (charakteristisch). Von koncentrirter Salpetersäure und $KMnO_4$ wird Bixin heftig zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte (Etti); reducirt nach Greshoff, selbst bei Siedehitze, nicht Fehling'sche Lösung. Natriumamalgam reducirt zu $C_{28}H_{40}O_7$; mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht hauptsächlich ein in Alkohol, Aether und Eisessig lösliches, gelbes Harz $C_{28}H_{40}O_4$ (Etti). Beim Glühen mit Zinkstaub werden m-Xylol, m-Aethyltoluol und ein bei 270—280° siedendes Oel $C_{11}H_{14}$ erhalten (E.). — $Na.C_{28}H_{33}O_5 + 2H_2O$. *D.* Man löst 10 g Bixin bei 70—80° in 300 ccm Weingeist (von 12%) und 1,2 g Na_2CO_3 (Etti). — Dunkel kupferrothe Krystallmasse; leicht löslich in wässrigem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Zersetzt sich schon beim Trocknen über H_2SO_4. — $Na_2.C_{28}H_{32}O_5 + 2H_2O$. *D.* Durch Kochen von 20 g Bixin mit 600 ccm Weingeist (von 12%) und 10 g Na_2CO_3 (Etti). — Harzig; trocknet über H_2SO_4 zu einem dunkelrothen Pulver aus. — $K.C_{28}H_{33}O_5 + 2H_2O$ (E.). — $K_2.C_{28}H_{32}O_5 + 2H_2O$ (E.). — Die Ca- und Ba-Verbindungen sind amorph, in H_2O und Weingeist unlöslich.

Verbindung $C_{28}H_{40}O_7$. *D.* Eine alkalische Bixinlösung bleibt einige Tage mit Natriumamalgam stehen und wird dann mit H_2SO_4 gefällt (Etti). — Farbloser Lack. Löslich in Aether.

Amorphes Bixin. *D.* Siehe Bixin. — Verkohlt oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Verhält sich im Allgemeinen wie das krystallisirte Bixin, die Alkalisalze werden aber nicht durch Soda gefällt. Die Alkalisalze des krystallisirten Bixins scheiden, beim Kochen mit Wasser, amorphes Bixin ab, identisch mit dem im Orlean vorkommenden. Das amorphe Bixin enthält mehr Sauerstoff als das krystallisirte (Etti).

7. Blumenblau, Anthocyanin. *V.* In den Kornblumen, Veilchen, Irisblüthen (Cloëz, Frémy, *J.* 1854, 613; vgl. Marquart, *Berz. Jahresb.* 16, 259; Filhol, *J.* 1855, 658). —

Bläuliche Flocken. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Säuren roth, durch Alkalien grün gefärbt. Absorptionsspektrum der alkoholischen Lösung von Hyacinthen und Veilchen: SCHÖNN, *Fr.* 9, 328.

Verhalten und Absorptionsspektra der blauen, violetten und rothen Blüthenfarbstoffe: SACHSSE, *Farbstoffe* u. s. w. S. 72. Farbstoffe der Caryophyllinen: HILGER, *J.* 1879, 901.

8. Blumengelb. Die gelben Blumen enthalten Xanthin und Xantheïn (FRÉMY, CLOËZ, *J.* 1854, 614).

Das **Xanthin** wird aus den Blumen von Helianthus annuus durch Alkohol ausgezogen. Es ist gelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Das **Xantheïn** wird durch Behandeln gelber Dahlienblumen mit Alkohol gewonnen. Es ist amorph, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es bildet mit Basen gelbe und braune, meist unlösliche Verbindungen.

Verhalten von Xanthin und Xantheïn: FILHOL, *J.* 1855, 535 und 536. — Das Blumengelb ist verschieden von dem gelben Farbstoffe im Chlorophyll und von dem Farbstoffe der herbstlich gefärbten Blätter: PRINGSHEIM, *J.* 1874, 160. — Absorptionsspektrum und Verhalten des Blumengelb: s. SACHSSE, *Farbstoffe*, S. 67.

9. Brasilin $C_{16}H_{14}O_5 = C_6H_3(OH)_2.C_4H_4(C_6H_5O_2)$ (C_4:OH:OH = 1:2:4) = $(OH)_2.C_6H_3.C_{10}H_7O(OH)_2$ = $OH.C_6H_8O.C_{10}H_7(OH)_3$. *V.* Im Brasilienholz (Roth- oder Fernambukholz) (von Caesalpinia echinata *Lam.* — von der Stadt Fernambuco in Brasilien) (CHEVREUL). Im Sapanholz (von Caesalpinia Sapan *L.* — Japan) (BOLLEY, *J.* 1864, 545). — *D.* Die beim Aufbewahren von käuflichem Brasilienholzextrakte sich ausscheidenden Krusten bestehen aus Brasilin und Brasilinkalk (KOPP, *B.* 6, 447). Man löst sie in kochendem, mit 5—10% Alkohol versetztem Wasser, unter Zugabe von etwas Salzsäure und Zinkstaub (LIEBERMANN, BURG, *B.* 9, 1885). — Krystallisirt (aus absol. Alkohol) wasserfrei und auch mit $1H_2O$ (SCHALL, *B.* 27, 530) in kompakten, klaren, bernsteingelben, rhombischen (?) Krystallen, oder mit $1^1/_2 H_2O$ in weifsen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln (L., B.). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnter Natronlauge mit Karminfarbe; durch Zinkstaub wird die Lösung entfärbt, sie absorbirt aber an der Luft sofort Sauerstoff und wird wieder roth. Beim Einleiten von Luft in eine Lösung von Brasilin in Natronlauge entsteht ein Körper $C_9H_6O_4$ (s. u.). Bei vorsichtiger Oxydation entsteht aus Brasilin Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5$. Durch Behandeln einer ätherischen Brasilinlösung mit salpetriger Säure soll nach BENEDIKT (*A.* 178, 100) ein Farbstoff $C_{66}H_{51}O_{21}N$ entstehen; wahrscheinlich ist derselbe nur unreines Brasileïn. Mit $KClO_3$ und HCl liefert Brasilin Isotrichlorglycerinsäure. Brom wirkt, in der Kälte, substituirend. Beim Eintragen von Brom in eine siedende, eisessigsaure Lösung entstehen Bromderivate des Brasileïns (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3016). Mit HNO_3 entsteht Trinitroresorcin (REIM, *B.* 4, 334). Liefert bei der trockenen Destillation Resorcin. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin (LIEBERMANN, BURG), Ameisensäure und Essigsäure (M. WIEDEMANN, *B.* 17, 195). Beim Erhitzen mit HJ entsteht Brasinol $C_{16}H_{14}O_4$ und dann ein amorpher Körper $C_{16}H_{26}O_3$ (?) (WIEDEMANN). Beim Erhitzen von 2 g Brasilin mit 2 g rothem Phosphor und 20 g HJ (spec. Gew. = 1,96) auf 200° entsteht ein Oel, das aus den Kohlenwasserstoffen C_9H_{16} (Siedep.: 155—165°), $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 170—175°) und $C_{11}H_{20}$ (Siedep.: 180—185°) besteht (SCHALL, *B.* 27, 529). Verhalten gegen Methyljodid u. s. w.: DRALLE, *B.* 17, 376. — $Pb.C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$. Kleine Nadeln; wird durch Fällen einer kochenden, wässerigen Brasilinlösung mit Bleiacetat erhalten (L., B.).

Dimethyläther (?). *B.* Entsteht, neben dem Trimethyläther, aus Brasilin, C_2H_5ONa und CH_3J (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3012; SCHALL, *B.* 27, 526). Wird dem Gemisch durch Natronlauge entzogen. — Unlöslich in Soda. Löslich in Natronlauge; die Lösung ist farblos und beständig.

Trimethyläther $C_{19}H_{20}O_5 = C_{16}H_{11}O_2(OCH_3)_3$. *B.* Aus Brasilin, Natriumäthylat und CH_3J (SCHALL, DRALLE, *B.* 20, 3365; HERZIG, *M.* 14, 56; SCHALL, *B.* 27, 525). — *D.* Man vermischt die Lösung von 100 g Brasilin in Alkohol (von 98%) mit der Lösung von 30,26 g Natrium in absolutem Alkohol, giebt 207 g Methyljodid hinzu und erhitzt 40—50 Stunden lang auf 60—70°. Dann giefst man das Gemisch in 5—6 l Wasser und löst den gebildeten und gewaschenen Niederschlag in Aether. Die ätherische Lösung wird mit 1—2procentiger Natronlauge geschüttelt und dann verdunstet (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3009). — Monokline (*B.* 21, 3010; STENGEL, *M.* 15, 269) Prismen. Schmelzp.: 138—139°. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) erzeugt eine blutrothe, dann olivengrüne Färbung (SCH., DR., *B.* 22, 1547). Bei der Abkühlung des geschmolzenen Trimethyläthers entsteht amorphe Modifikation desselben, die bei 82—86° schmilzt (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1430) und

beim Liegen oder beim Erhitzen auf 89° wieder in die krystallisirte Modifikation übergeht. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 150° entsteht Brasileïnmonomethyläther.

Tetramethyläther $C_{20}H_{22}O_5 = C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_4$. *B.* Man erhitzt eine Lösung des Trimethyläthers (s. o.) in Benzol mit Natrium auf 120°, entfernt das unveränderte Natrium und erhitzt die Lösung mit CH_3J auf 120° (SCHALL, *B.* 27, 524). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 137—139° (HERZIG, *M.* 15, 140). Der geschmolzene Aether erstarrt, bei raschem Abkühlen, amorph und schmilzt dann bei 66—69°. Bei 78° geht die amorphe Form wieder in die krystallinische über.

Methyltriäthyläther $C_{23}H_{28}O_5 = CH_3O.C_{16}H_{10}O(O.C_2H_5)_3$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen des Trimethyläthers (s. o.) mit C_2H_5J und etwas Kali (SCHALL, *B.* 27, 525). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°.

Acetat des Trimethyläthers $C_{21}H_{22}O_6 = (CH_3O)_3.C_{16}H_{10}O(O.C_2H_3O)$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173°; tritt auch amorph auf und schmilzt dann bei 80—90° (SCHALL, *B.* 27, 526; HERZIG, *M.* 15, 140). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Beim Erwärmen mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht Dehydrobrasilintrimethylätheracetat.

Diacetat des Dimethyläthers $C_{22}H_{22}O_7 = (CH_3O)_2.C_{16}H_{10}O(O.C_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 90—91° (SCHALL, *B.* 27, 526).

Triacetylbrasilin $C_{22}H_{20}O_8 = C_{16}H_{11}(C_2H_3O)_3O_5$. *B.* Bei 5—10 Minuten langem Kochen von Brasilin mit Essigsäureanhydrid (BUCHKA, ERCK, *B.* 18, 1139). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°.

Tetracetylbrasilin $C_{24}H_{22}O_9 = C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_4O_5$. *D.* Aus Brasilin und Essigsäureanhydrid bei 130° (LIEBERMANN, BURG, *B.* 9, 1886; BUCHKA, ERCK, *B.* 18, 1139). — Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—151°.

Dichlorbrasilin $C_{16}H_{12}Cl_2O_5$ und **Dibrombrasilin** $C_{16}H_{12}Br_2O_5$ werden durch Fällen von Brasilin mit Chlor- oder Bromwasser erhalten (L., B.). Beide Körper sind amorph.

Brombrasilin $C_{16}H_{13}BrO_5$ (bei 100°). *B.* Beim Erhitzen von Tetracetylbrombrasilin mit Barytwasser (BUCHKA, ERCK, *B.* 18, 1140). Man säuert die Lösung mit HCl an und schüttel mit Aether aus. — Braunrothe, glänzende Blättchen (aus schweflige Säure haltigem Wasser).

Brombrasilintetramethyläther $C_{20}H_{21}BrO_5 = C_{16}H_9BrO_5(CH_3)_4$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung des Brasilintetramethyläthers mit (1 Mol.) Brom (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3014). — Lange Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 180—181°.

Brombrasileïntetramethylätherdibromid $C_{20}H_{19}Br_3O_5 = C_{16}H_7BrO(OCH_3)_4.Br_2$. *B.* Entsteht, neben β-Dibrombrasilintetramethylätherdibromid, bei vorsichtigem Erhitzen bis nahe zum Sieden einer, unter starker Kühlung bereiteten, Mischung aus einer 20-procentigen Lösung von Brasilintetramethyläther und einer 10procentigen Lösung von Brom in Eisessig (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1432). Man filtrirt nach einigen Stunden, sobald sich das Dibrombrasilintetramethylätherdibromid auszuscheiden beginnt. — Krystallisirt, aus Eisessig, mit 2 Mol. $C_2H_4O_2$ in scharlachrothen Krystallen.

Dibromid $C_{20}H_{18}Br_4O_5 = C_{16}H_8Br_4O_5(CH_3)_4$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung des Brasilintetramethyläthers mit 2 Mol. Brom (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3014). — Rothbraune Krystalle. Giebt an verdünntes NH_3 oder Na_2CO_3 zwei Atome Brom ab.

Tetracetylbrombrasilin $C_{24}H_{21}BrO_9 = C_{16}H_9BrO_5(C_2H_3O)_4$. *B.* Durch allmähliches Versetzen einer abgekühlten, eisessigsauren Lösung von Tetracetylbrasilin mit einer eisessigsauren Lösung von Brom (BUCHKA, *A.* 17, 685). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203—204°.

Dibrombrasilin $C_{16}H_{12}Br_2O_5 + 2^1/_2 H_2O$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer eisessigsauren Brasilinlösung mit Brom (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1550). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 170—180° zu einer rubinrothen Masse.

Dibrombrasilintetramethyläther $C_{20}H_{20}Br_2O_5 = C_{16}H_8Br_2O(OCH_3)_4$ (?). *B.* Aus Brasilintetramethyläther, gelöst in Alkohol, und Brom, gelöst in Eisessig, bei Zimmertemperatur (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1431). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 215°.

Dibromid $C_{20}H_{18}Br_4O_5 = C_{16}H_6Br_2O(OCH_3)_4.Br_2$. *B.* Siehe Monobrombrasilintetramethylätherdibromid (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1432). Findet sich im Filtrat von Monobrombrasilintetramethylätherdibromid. — Krystallisirt, aus Eisessig, mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ in braunrothen oder scharlachrothen Krystallen.

Isomeres Dibromid s. o.

Dibrombrasilinacetat $C_{18}H_{14}Br_2O_6 = C_{16}H_{11}Br_2O_4(O.C_2H_3O)$. Schmelzp.: 170° (SCHALL, *B.* 27, 528).

Diacetat $C_{20}H_{16}Br_2O_7 = C_{16}H_{10}Br_2O_3(O.C_2H_3O)_2$. Schmelzp.: 249° (SCHALL, *B.* 7, 528).

Tetracetyldibrombrasilin $C_{24}H_{20}Br_2O_9 + 2H_2O = C_{16}H_8Br_2O_5(C_2H_3O)_4 + 2H_2O$. *B.* Aus Dibrombrasilin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHALL, DRALLE). — Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in Alkohol.

Tribrombrasilin $C_{16}H_{11}Br_3O_5$. *B.* Bei einstündigem Stehen von (1 Mol.) Brasilin mit (6 At.) Brom, beide gelöst in Eisessig (SCHALL, DRALLE, *B.* 22, 1552). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Bräunt sich bei 197—200°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser; löst sich in Alkalien mit violetter Farbe.

Trimethyläther $C_{19}H_{17}Br_3O_5 = C_{16}H_8Br_3O_5(CH_3)_3$. Schmelzp. :109—112° (SCHALL, *B.* 27, 527).

Acetat des Trimethyläthers $C_{21}H_{19}Br_3O_6 = (CH_3O)_3.C_{16}H_7Br_3O(O.C_2H_3O)$. Schmelzpunkt: 179—180° (SCHALL, *B.* 27, 527).

Triacetylderivat $C_{22}H_{17}Br_3O_8 = C_{16}H_8Br_3O_5(C_2H_3O)_3$. *B.* Aus Tribrombrasilin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHALL, DRALLE). — Schmelzp.: 147°. Schwer löslich in Alkohol.

Tetracetylderivat $C_{24}H_{19}Br_3O_9 = C_{16}H_7Br_3O_5(C_2H_3O)_4$. a. Aus Tribrombrasilin. *B.* Wie das Triacetylderivat, aber durch längeres Erhitzen (SCH., DR.). — Schmelzp.: 263°. Aeufserst löslich in Alkohol (von 98%).

b. Aus Tetracetylbrasilin. *B.* Bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf Tetracetylbrasilin (BUCHKA, ERCK, *B.* 18, 1140). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145—147°.

Tetrabrombrasilin $C_{16}H_{10}Br_4O_5$. *B.* Bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf Brasilin (BUCHKA, ERCK, *B.* 18, 1141). — Blassrothe, feine Nadeln (aus Alkohol).

Tetracetyltetrabrombrasilin $C_{24}H_{18}Br_4O_9 = C_{16}H_6Br_4O_5(C_2H_3O)_4$. *B.* Aus Tetrabrombrasilin mit Natriumacetat und Acetylchlorid (B., E., *B.* 18, 1141). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp: 220—222°.

Ein isomeres ***Tetrabrombrasilin (Tribrombrasileïnbromid?)*** entsteht bei mehrmaligem Aufkochen einer eisessigsauren Lösung von Brasilin mit 2—3 Mol. Brom (SCHALL, DRALLE, *B.* 22, 1553). — Krystallisirt, aus Eisessig, mit 1½—2 Mol. Eisessig in orangefarbenen Krystallen. Giebt an verd. NH_3 leicht ein Bromatom ab, sich dabei mit violetter Farbe lösend.

Brasileïn $C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$. *B.* Beim Stehen einer alkalischen Brasilinlösung an der Luft oder durch Versetzen einer heifsen, wässrigen Brasilinlösung (3 Thle. Brasilin, 300 Thle. H_2O) mit alkoholischer Jodlösung (2 Thle. Jod, 20 Thle. Weingeist (LIEBERMANN, BURG, *B.* 9, 1886; vgl. BENEDIKT, *A.* 178, 101). Beim Stehen einer, unter Kühlung, mit (1 Mol.) pulverförmigem KNO_2 versetzten Lösung von (1 Mol.) Brasilin in (3 Thln.) Eisessig (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1433). — *D.* Wie bei Hämateïn (s. d.) (HUMMEL, PERKIN, *B.* 15, 2343). Man verdünnt die Lösung von 10 g Brasilin in möglichst wenig Alkohol mit 400 g Aether, giebt 5 g koncentrirte Salpetersäure hinzu, lässt 1½ Tag stehen, destillirt dann ⅔ des Aethers ab und lässt den Rest an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser und dann mit siedendem Alkohol gewaschen (BUCHKA, ERCK, *B.* 18, 1142). — Mikroskopische, dünne, röthlichbraune, rhombische Tafeln mit grauem Metallglanz. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem. Die Lösung ist hellrosa gefärbt und besitzt eine orange Fluorescenz. Löslich in Alkalien mit hochrother Farbe, die an der Luft langsam braun wird. Löst sich in kaltem Vitriolöl unter Bildung von Isobrasileïndisulfat. Mit HCl entsteht bei 100° Isobrasileïnchlorhydrin. Färbt Thonerdebeizen roth, Eisenbeizen grauviolett. — $(C_{16}H_{11}O_5)_2.FeO_2$. *B.* Man versetzt eine kalte, wässrige Lösung von Brasilin mit $FeCl_3$ und leitet einige Stunden Luft durch (SCHALL, DRALLE, *B.* 25, 18). — Violettschwarzer Niederschlag.

Brasileïnmethyläther $C_{17}H_{14}O_5 = C_{16}H_{11}O_5.CH_3$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 150° von Brasilintrimethyläther mit konc. HCl (SCHALL, *B.* 27, 527).

Triacetylderivat $C_{22}H_{18}O_8 = C_{16}H_9O_5(C_2H_3O)_3$ (bei 140°). *B.* Bei 1-2stündigem Kochen von Brasileïn mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig Zinkstaub und einem Körnchen Chlorzink (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1434). — Glänzende gelbliche Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 203—207°. Krystallisirt, aus Eisessig, mit zwei Mol. $C_2H_4O_2$.

Ist vielleicht ein Derivat des Brasilins (?).

Brasileïndioxim $C_{16}H_{14}N_2O_5 = C_{16}H_{12}O_3(N.OH)_2$ (bei 140°). Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1436).

Phenylhydrazinderivat $C_{22}H_{18}N_2O_4 + 3H_2O = C_{16}H_{12}O_4.N_2H.C_6H_5 + 3H_2O$. Dunkelbraunes Pulver (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1436).

Monoacetyldibrombrasileïn $C_{18}H_{12}Br_2O_6 + {}^3/_4 H_2O = C_{16}H_9Br_2O_5.C_2H_3O + {}^3/_4 H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Oktobrombrasileïn mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1428). — Dunkelbraunes Pulver.

Diacetyldibrombrasileïn $C_{20}H_{14}Br_2O_7 + 1^1/_2 H_2O = C_{16}H_8Br_2O_5(C_2H_3O)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Dunkelbraunes Pulver (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1428).

Triacetyldibrombrasileïn $C_{22}H_{16}Br_2O_8 + {}^3/_4 H_2O = C_{16}H_7Br_2O_5(C_2H_3O)_3 + {}^3/_4 H_2O$. Dunkelbraunes Pulver (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1429).

Tetraacetyldibrombrasileïn $C_{24}H_{18}Br_2O_9 + H_2O = C_{16}H_6Br_2O_5(C_2H_3O)_4 + H_2O$. Gelbbraunes Pulver (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1429).

Tribrombrasileïn $C_{16}H_9Br_3O_5 + H_2O$. *B.* Durch Reduktion von Oktobrombrasileïn (SCHALL, DRALLE, *B.* 23, 1429).

Tetraacetylderivat $C_{24}H_{17}Br_3O_9 + H_2O = C_{16}H_5Br_3O_5(C_2H_3O)_4 + H_2O$. Braunes Pulver (SCHALL, DRALLE).

Hexabrombrasileïn, Tribrombrasileïntribromid $C_{16}H_8Br_6O_5$. *B.* Beim Eingiefsen von 25 g Brom (vermischt mit 25 g Eisessig) in eine siedende Lösung von 5 g Brasilin in 100 g Eisessig (SCHALL, DRALLE, *B.* 22, 1554). Man kocht noch $^1/_2$ Min. lang. — Krystallisirt, aus Eisessig, mit 2 Mol. Essigsäure in grofsen, braunrothen, glänzenden Spiefsen. Giebt an Wasser und Alkohol Brom ab.

Oktobrombrasileïn $C_{16}H_4Br_8O_5$. *B.* Bei 1 Min. langem Kochen von 5 g Brasilin (gelöst in 100 g Eisessig) mit 50 g Brom (gelöst in 50 g Eisesssig) (SCHALL, DRALLE, *B.* 22, 1550). — Krystallisirt, aus Eisessig, mit 2 Mol. Essigsäure in rothen Krystallen.

Nonobrombrasileïn $C_{16}H_3Br_9O_5$. *B.* Wie das Oktobromderivat, nur kocht man $^1/_4$ Stunde lang (SCHALL, DRALLE). — Krystallisirt, aus Eisessig, mit 1 Mol. Essigsäure in rothbraunen Krystallen. Giebt an verd. NH_3 5 At. Brom ab.

Isobrasileïndisulfat $C_{16}H_{11}O_4.SO_4H$. *D.* Man löst Brasileïn in kaltem Vitriolöl und fällt die Lösung mit heifsem Eisessig (HUMMEL, PERKIN). — Kleine Krystalle. Sehr wenig löslich in kochendem Eisessig. Verliert, beim Behandeln mit Alkohol, einen Theil seiner Schwefelsäure. Sehr leicht löslich in NH_3 mit hochrother, in Natronlauge mit bläulichrother Farbe.

Basisches Sulfat $C_{16}H_{12}O_5.(C_{16}H_{11}O_5.SO_4H)_2$. *B.* Beim Behandeln von Isobrasileïndisulfat mit Alkohol (H., P.). — Mikroskopische, scharlachrothe Nadeln. Etwas löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig.

Isobrasileïnchlorhydrin $C_{16}H_{11}O_4Cl$. *B.* Bei 8—10stündigem Erhitzen von Brasileïn mit konc. HCl, im Rohr, auf 100° (HUMMEL, PERKIN). — Dunkelbraune, violettglänzende, krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser, unter Abscheidung von etwas HCl, zur orangegefärbten Lösung. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen fluoresciren grün.

Isobrasileïnbromhydrin $C_{16}H_{11}O_4.Br$. *B.* Aus Brasileïn und HBr (H., P.). — Mikroskopische Krystalle.

Trimethylätherdehydrobrasilin $C_{19}H_{16}O_5 = (CH_3O)_3.C_{16}H_6O.OH$. *B.* Das Acetat entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. Brasilintrimethylätheracetat mit $^1/_2$ Thl. CrO_3 und Eisessig (HERZIG, *M.* 16, 914). Man fällt mit Wasser und verseift das gefällte Acetat. — Unbeständig.

Methyläther $C_{20}H_{18}O_5 = C_{16}H_6O(OCH_3)_4$. Schmelzp.: 136—155° (H.).

Acetat $C_{21}H_{18}O_6 = (CH_3O)_3.C_{16}H_6O.C_2H_3O_2$. Plättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 174—176° (HERZIG). Sehr schwer löslich in Alkohol.

Brasinol $C_{16}H_{14}O_4$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Brasilin mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) und rothem Phosphor (M. WIEDEMANN, *B.* 17, 194). — Dunkelbraunes, amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser, Aether und verdünnten Säuren, leicht in Alkohol und Alkalien, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, einen flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$ (?). Wandelt sich, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150°, in einen amorphen Körper $C_{16}H_{26}O_8$ (?) um.

Verbindung $C_9H_6O_4 = C_6H_3(OH)_2.C_3HO_2(C_3:OH:OH = 1:2:4)$. *B.* Beim Einleiten von Luft in eine Lösung von Brasilin in Natronlauge (SCHALL, DRALLE, *B.* 21, 3016). — Flache, mikroskopische, diamantglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 271°. Schwer löslich in Aether, leichter in Wasser und Alkohol. Unver-

ändert löslich in Vitriolöl. — $C_9H_6O_4.PbO + H_2O$ (bei 120°). Nädelchen (Sch., Dr., *B.* 25, 22).

Dimethyläther $C_{11}H_{10}O_4 = C_9H_4O_2(OCH_3)_2$. Glänzende, goldgelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—170° (Schall, Dralle, *B.* 25, 20). Mäfsig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht p-Methoxylsalicylsäure.

Diacetylderivat $C_{13}H_{10}O_6 = C_9H_4O_2(O.C_2H_3O)_2$. Dünne Nadeln (aus Essigsäure von 50 %). Schmelzp.: 148—149° (Sch., Dr., *B.* 25, 21). Ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig.

Dibenzoat $C_{23}H_{14}O_6 = C_9H_4O_4(C_7H_5O)_2$. Schmelzp.: 205—206° (Schall, *B.* 27, 528).

Dibromderivat $C_9H_4Br_2O_4$. *B.* Entsteht, neben der Verbindung $C_9H_6O_4.2HBr$, beim Versetzen einer siedenden Lösung des Körpers $C_9H_6O_2$ (s. S. 655) in Eisessig mit einer siedenden 6,5 procentigen Lösung von Brom in Eisessig (Schall, Dralle, *B.* 25, 23). Man trennt die beiden Körper durch wiederholte fraktionnirte Krystallisation aus Eisessig. — Fleischfarbene Spiefse (aus Eisessig). Schmelzp.: 235°.

Tribromderivat $C_9H_3Br_3O_4$. *B.* Aus dem Körper $C_9H_6O_4$ (s. o.) und (2 Mol.) Brom, beide gelöst in siedendem Eisessig (Schall, Dralle, *B.* 25, 23). — Mikroskopische, fleischfarbene Prismen (aus ganz verd. Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 257 bis 258°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

Verbindung $C_9H_6O_4.2HBr$ (?). *B.* Siehe das Dibromderivat $C_9H_4Br_2O_4$ (Schall, Dralle, *B.* 25, 22). — Mikroskopische, bräunliche Nädelchen (aus Eisessig). Erweicht bei 225—227°, unter Bräunung. In Eisessig leichter löslich als $C_9H_4Br_2O_4$.

10. Carthamin $C_{14}H_{16}O_7$. *V.* Im Safflor, den getrockneten Blumenblättern der Färberdistel (Carthamus tinctorius *L.* — Persien). Der Safflor enthält 20—30 % eines gelben und in Wasser löslichen, und 0,3—0,6 % eines rothen, in Wasser unlöslichen Farbstoffes. — *D.* Der mit Wasser gewaschene Safflor wird mit Wasser, das 15 % krystallisirte Soda enthält, zum Brei angerührt, die Masse nach einigen Stunden abgepresst und die Lösung nahezu mit Essigsäure neutralisirt. Durch eingelegte Baumwolle wird das Carthamin niedergeschlagen; nach 24 Stunden behandelt man die Baumwolle eine halbe Stunde lang mit fünfprocentiger Sodalösung und fällt dann das gelöste Carthamin mit Citronensäure. Es wird in starkem Alkohol gelöst und die Lösung an der Luft verdunstet (Schlieper, *A.* 58, 362). — Dunkelrothes grünlich schillerndes, amorphes, körniges Pulver; nimmt beim Reiben Metallglanz an. Kaum löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol, unlöslich in Aether; in jedem Verhältniss löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit tiefrother Farbe. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkohol und noch leichter durch Alkalien. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxalsäure und p-Oxybenzoësäure (Malin, *A.* 136, 117).

Safflorgelb $C_{24}H_{30}O_{15}$. *D.* Der wässrige Auszug des Safflors wird mit Essigsäure angesäuert und mit Bleiacetat gefällt. Aus dem Filtrat wird auf Zusatz von NH_3 die Bleiverbindung des Safflorgelb gefällt, die man durch H_2SO_4 zerlegt. Die wässrige Lösung des Farbstoffes wird zum Syrup verdunstet und dann, durch absoluten Alkohol, das Safflorgelb ausgezogen (Schlieper, *B.* 58, 358). — Löslich in Wasser und Alkohol; die wässrige Lösung zersetzt sich rasch an der Luft und scheidet einen braunen Niederschlag ab. — $4PbO.C_{24}H_{20}O_{15}$ (?). Voluminöser, gelber, flockiger Niederschlag.

11. Chicaroth. *V.* Im Chicaroth oder Carajuru, welches sich bei längerer Behandlung der Blätter von Bignonia Chica (am Orinoco) mit Wasser als Satzmehl abscheidet (Erdmann, *J.* 1857, 487). — Der rothe Farbstoff kann aus dem Chica durch Alkohol ausgezogen werden. Er löst sich nicht in Aether und kohlensauren Alkalien, löst sich aber in freien Alkalien. Er wird von Chromsäure zu Anissäure oxydirt; mit HNO_3 entsteht Pikrinsäure.

12. Chlorophyll, Blattgrün. Marchlewski, *Die Chemie des Chlorophylls.* Hamburg und Leipzig, 1895. *V.* Ist die Ursache der grünen Farbe der Pflanzen. Findet sich in denselben in geringer Menge, und zwar stets an Protoplasma gebunden. Es kann den Chlorophyllkörnern durch Lösungsmittel (Alkohol von 90 %) entzogen werden. Die Lösung hält indessen daneben Caroten u. s. w. Die alkoholische Lösung ist grün, im durchfallenden Lichte und bei starker Koncentration roth und zeigt eine blutrothe Fluorescenz. Sie wird am Sonnenlichte bald entfärbt. Charakteristisch für die alkoholische Lösung ist das Absorptionsspektrum. Eine sehr koncentrirte Lösung lässt nur das Roth vor der Linie B hindurch. In verdünnterer Lösung beobachtet man vier Absorptions-

streifen, bei C, D, zwischen D und E und bei E. Der dritte Streifen ist der breiteste (TSCHIRCH, *P.* [2] 21, 371; vgl. KRAUS, *Sachsse, Farbstoffe* u. s. w. S. 11; CHAUTARD, *A. ch.* [5] 3, 5; KRAUS, *J.* 1873, 154; PRINGSHEIM, *J.* 1874, 160; 1875, 124; SCHÖNN, *Fr.* 9, 327; GERLAND, RAUWENHOFF, *J.* 1871, 178; TIMIRIASEW, *J.* 1872, 137; POCKLINGTON, *J.* 1873, 156; SORBY, *J.* 1874, 157). Verhalten des Chlorophylls gegen Lösungsmittel; Aenderung des Absorptionsspektrums durch Zusatz von Säuren oder Alkalien: RUSSELL, LAPRIK, *Soc.* 41, 334. — Verhalten des Chlorophylls gegen Natrium: SACHSSE, *J.* 1881, 1010.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Chlorophyllösung entsteht zunächst Chlorophyllan, das dann weiter in β-Phylloxanthin und endlich in Phyllotaonin umgewandelt wird. Alkalien verwandeln das Chlorophyll in Chlorophyllinsäure (Phyllotaonin).

Xanthophyll. *V.* Ist der gelbe, das Chlorophyll begleitende Farbstoff der Pflanzen (HANSEN, *Die Farbstoffe des Chlorophylls.* 1889. S. 58; ARNAUD, *C. r.* 100, 751; HANSEN, *Soc.* 58, 171). — Orangerothe, glänzende Nadeln, löslich in CS_2 mit rother Farbe. Schwer löslich in Aether und Benzol, sehr schwer in Alkohol. Schüttelt man eine alkoholische Lösung von rohem Chlorophyll mit Ligroïn, so geht vorzugsweise blaues Kyanophyll in das Ligroïn über, während im Alkohol gelbes Xanthophyll gelöst bleibt (SACHSSE). Das Xanthophyll ist ausgezeichnet durch zwei Bänder.

Identisch mit Caroten (s. Bd. II, S. 243) (?).

In den bei Lichtabschluss aufgezogenen (etiolirten) Pflanzen findet sich, nach PRINGSHEIM, ein gelber Farbstoff **Etiolin**, der vielleicht indentisch ist mit Xanthophyll. In den herbstlich gelben Blättern findet sich ein anderer gelber Farbstoff, der in Alkohol und Aether löslich ist und von Säuren smaragdgrün gefärbt wird (PRINGSHEIM). — Eigenschaften (Absorptionsspektra) der verschiedenen Pflanzenfarbstoffe: TSCHIRCH, *P.* [2] 21, 370; vgl. SORBY, *J.* 1874, 157.

Alkachlorophyll, Chlorophyllinsäure, Rein-Chlorophyll $C_{52}H_{57}N_7O_7$. *B.* Beim Kochen von Chlorophyll mit alkoholischem Natron (TSCHIRCH, *Soc.* 45, 60; SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 278, 336). — *D.* Man kocht Gras mit Alkohol aus, lässt die filtrirte Lösung 24 Stunden stehen, filtrirt und kocht die klare Lösung einige Stunden mit festem Natron. Die nach 24 Stunden filtrirte Lösung wird durch CO_2 gefällt, der Niederschlag wird abfiltrirt, mit absol. Alkohol gewaschen, nach dem Trocknen in wenig Wasser gelöst und durch NaCl-Lösung gefällt. Nach einigen Tagen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet und mehrfach mit warmem Alkohol extrahirt. Der Rückstand des alkoholischen Auszuges wird mit (1 Thl.) Alkohol und (1 Thl.) Aether gewaschen, dann in Wasser gelöst, die Lösung schwach mit Essigsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Die mit Wasser gewaschene, ätherische Lösung wird verdampft und der Rückstand durch wiederholtes Lösen in Aether und Fällen durch Ligroïn gereinigt (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 284, 85). — Dunkelblaugrüne, stark glänzende Masse. Schwer löslich in absol. Aether, leicht in Alkohol; unlöslich in Wasser, CS_2, Benzol und Ligroïn. Mit konc. HCl entsteht Phyllotaonin $C_{40}H_{40}N_6O_6$. Leicht löslich in Kalilauge mit dunkelsmaragdgrüner Farbe und stark rother Fluorescenz. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 195° mit alkoholischem Kali entstehen NH_3, Phylloporphyrin $C_{32}H_{34}N_4O_2$ u. A. Spektrum der ätherischen Lösung: *A.* 284, 91. — Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Aether.

Phyllocyanin. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Chlorophyllösung mit HCl. — *D.* Man kocht frisches Gras mit starkem Alkohol aus, lässt die abgegossene Läsung zwei Tage stehen und leitet dann einen Salzsäurestrom durch die abfiltrirte Lösung. Man lässt einige Zeit stehen und filtrirt. Den Niederschlag löst man in Aether und schüttelt die filtrirte Lösung mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure. Die abgehobene ätherische Schicht wird wiederholt mit Salzsäure geschüttelt; sie enthält das Phylloxanthin. Die salzsauren Lösungen lässt man an der Luft stehen und fällt sie dann durch überschüssiges Wasser. Der gewaschene Niederschlag wird wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 278, 331). Bei mehrstündigem Stehen, unter Schütteln, von Phylloxanthin mit etwas Aether, und konc. HCl (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 284, 104). — Dunkelblaue, mikroskopische Blättchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 160—180°. Wird von Alkalien oder Mineralsäuren in Phyllotaonin verwandelt. Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol und besonders in $CHCl_3$, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Die Lösungen sind braungrün und fluoresciren roth. Liefert, mit Kupferacetat, ein krystallisirtes, dem Indigo ähnliches Salz $Cu_2.C_{68}H_{71}N_5O_{17}$.

Phylloxanthin. *B.* Siehe Phyllocyanin (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 278, 334). Das ätherische Filtrat von der Darstellung des Phyllocyanins lässt man an der Luft verdunsten, löst den hierbei erhaltenen Niederschlag in $CHCl_3$, fällt die Lösung durch viel Alkohol, und löst den, mit Alkohol gewaschenen, Niederschlag in kochendem Eisessig.

— Amorph. Dunkelgrün. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Aether, Benzol und in kochendem Alkohol. Liefert, mit konc. HCl, Phyllocyanin.

Phyllotaonin $C_{40}H_{40}N_6O_6 = C_{40}H_{39}N_6O_5.OH$ (?). *B.* Ist das schliefsliche Zersetzungsprodukt des Phyllocyanins durch Säuren oder Alkalien (SCHUNCK, *Soc.* 56, 279; SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 278, 340). Beim Behandeln von Alkachlorophyll mit konc. HCl (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 284, 87). — *D.* Siehe die Ester. — Wird aus den Salzen, durch Säuren, in gelben Flocken gefällt. Stahlblaue, monokline Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether, löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Eisessig. Die Lösung in konc. Salzsäure ist blaugrün. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 190° entsteht Phylloporphyrin.

Methylester $C_{40}H_{39}N_6O_6.CH_3$. *D.* Man kocht Gras zwei Stunden lang mit einer Lösung von Natron in Holzgeist, lässt einige Zeit stehen und leitet dann in die abgegossene Flüssigkeit kurze Zeit Salzsäuregas ein. Nach 10 tägigem Stehen filtrirt man die ausgeschiedenen Krystalle ab, löst sie in $CHCl_3$ und fällt durch viel Alkohol (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 278, 337). — Lange, purpurfarbene Nadeln, im durchfallenden Lichte braun. Schmilzt gegen 210°. Wenig löslich in kochendem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$

Aethylester $C_{40}H_{39}N_6O_6.C_2H_5$. Gleicht dem Methylester (SCH., M.). Schmilzt gegen 200°.

Acetat $C_{40}H_{39}N_6O_6.C_2H_3O$. Purpurfarbene Nadeln, erhalten durch Kochen von Phyllotaonin mit Eisessig (SCH., M.).

Phylloporphyrin $C_{32}H_{34}N_4O_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 190° von Phyllotaonin mit alkoholischem Kali (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *A.* 284, 94). Man verdünnt mit Wasser und extrahirt die mit HCl angesäuerte Lösung mit Aether. Der Rückstand des ätherischen Auszuges wird mit Alkohol ausgekocht und die filtrirte Lösung mit einer alkoholischen Zinkacetatlösung versetzt. Der nach einiger Zeit abgeschiedene, rothe Niederschlag wird in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen HCl versetzt, mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt. — Dunkelrothviolette, mikroskopische, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol und Aether, mit rother Farbe und rother Fluorescenz, sehr schwer in CS_2, leicht in Mineralsäuren und Eisessig, fast unlöslich in verd. Alkalien. Das Spektrum der Lösungen (*A.* 284, 101; 290, 311) ist genau dasselbe wie jenes des Hämatoporphyrins. Die Lösung in Eisessig wird durch HNO_3 grünlich gefärbt, die Färbung verschwindet beim Erwärmen. — $Zn.C_{32}H_{32}N_4O_2$. Feurigrothe Schüppchen (aus All)kohol).

Chlorophyllan. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Chlorophylllösung mit Säuren (HOPPE, *H.* 4, 203; TSCHIRCH, *P.* [2] 21, 374; vgl. HOPPE, *H.* 3, 343; GAUTIER, *Bl.* 32, 499). Bildet sich auch bei der winterlichen Verfärbung einiger immergrüner Coniferen. — *D.* Die Darstellung des Chlorophyllans muss im Dunkeln geschehen. Grasblätter werden dreimal mit Aether 24 Stunden lang kalt extrahirt und dann mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich, beim Stehen, Erythrophyll aus; die davon abfiltrirte Lösung wird in gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und dann in Aether gelöst. Beim Verdunsten des Aethers scheiden sich Krystalle ab, die man mit kaltem Alkohol wäscht und dann aus heifsem Alkohol und hierauf aus Aether wiederholt umkrystallisirt (HOPPE). — Spinat- oder Kresseblätter werden zerrieben, der Brei durch wenig Soda neutralisirt und dann gepresst. Den Pressrückstand vertheilt man in Alkohol von 55 % und presst ihn abermals. Er wird dann mit Alkohol von 83 % ausgezogen, die alkoholische Lösung mit Thierkohle (15 g auf 1 l Lösung) 4—5 Tage lang in Berührung gelassen und die Kohle hierauf abfiltrirt und mit Alkohol (von 65 %) gewaschen, um Chlorophyll zu entfernen. Durch Ligroïn wird endlich aus der Kohle das Chlorophyllan ausgezogen (GAUTIER). — Kleine, flache, dunkelgrüne, häufig rosettenförmig vereinigte Nadeln und Tafeln; im durchfallenden Lichte braun gefärbt. Weich, wie Bienenwachs. Schmilzt, im völlig trockenen Zustande, oberhalb 110° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Färbt sich am Lichte langsam braungrün. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, leicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn; löslich in CS_2. Die alkoholische Lösung ist gelb (TSCHIRCH) und fluorescirt roth, wie eine frisch bereitete Chlorophylllösung. Die verdünnte alkoholische Chlorophyllanlösung (1 mg im Liter) zeigt den Absorptionsstreifen zwischen B und C; die Absorptionsbänder zwischen D und F sind viel dunkler und breiter wie in der Chlorophylllösung. — Bildet mit den Alkalien lösliche, mit allen übrigen Basen unlösliche Verbindungen. Giebt mit Reduktionsmitteln gelbe, mit Oxydationsmitteln rothe und andere Farbstoffe. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Cholin, Glycerinphosphorsäure und Chlorophyllansäure (HOPPE, *H.* 5, 75). Beim

Erhitzen mit Kali auf 260° entsteht Dichromatinsäure $C_{20}H_{34}O_3$. Wird von koncentrirter Salzsäure in Phylloxanthin und Phyllocyanin zerlegt. Zusammensetzung des Chlorophyllans:

C = 74,0 %; — H = 9,8 %; — N = 4,15 %; — O = 10,33 %; — Asche (Phosphate) = 1,75 % (G.).
= 73,3 %; — = 9,7 %; — = 5,69 %; — = 9,53 %; = 1,72 % (H.).

Chlorophyllansäure. *B.* Beim Kochen von Chlorophyllan mit alkoholischem Kali (Hoppe, *H.* 5, 75). Nach einstündigem Kochen sättigt man die Lösung mit CO_2, löst den Niederschlag von Chlorophyllansäuresalz und K_2CO_3 in Wasser, fällt mit Baryumacetat und behandelt den Niederschlag mit Essigsäure und Aether. — Blauschwarze, metallglänzende, rhomboëdrische Krystalle. Wenig löslich in Wasser, leicht in Aether. Die ätherische Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen im Roth, zwischen B und C. Das Kaliumsalz ist sehr schwer löslich in Alkohol; das Baryumsalz löst sich sehr wenig in Wasser.

Chrysophyll. Ist ein Zersetzungsprodukt des Chlorophylls (?) (Hartsen, *J.* 1872, 797). Die Blätter von Mercurialis perennis und Ulmus halten im Frühjahr viel Chrysophyll, aber nicht im Herbste (Hartsen, *J.* 1873, 843). — *D.* Die Blätter von Mercurialis perennis, Ulmus campestris, Aesculus hippocastanum u. a. werden mit starkem Alkohol ausgezogen und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Das ausgeschiedene Pulver wäscht man mit Ligroïn und krystallisirt es aus kaltem Alkohol um (Hartsen, *J.* 1875, 827). — Gelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, kaltem Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien, leicht löslich in Aether und Benzol. Färbt sich mit Vitriolöl blau.

Erythrophyll. *V.* Findet sich, neben Chlorophyll, in den grünen Blättern und ist möglicherweise ein Zersetzungsprodukt des Chlorophylls (Bougarel, *Bl.* 27, 442; Hoppe, *H.* 3, 343). — *D.* Pfirsichblätter werden mit Aether extrahirt, mit Alkohol übergossen und dann, nach zweitägigem Stehen, der Alkohol abgegossen (Bougarel). — Rothe Blättchen mit grünem Reflexe. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien, sehr leicht löslich (mit gelbrother Farbe) in $CHCl_3$ und Benzol, und mit rosenrother Farbe in CS_2.

Xanthophyllidrin. *V.* In den grünen Blättern (Macchiati, *G.* 16, 232). — Citronengelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Glycerin, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

13. Coleïn $C_{10}H_{10}O_5$. *V.* In Coleus Verschaffeltii (Church, *J.* 1877, 933). — *D.* Die Pflanze wird mit Alkohol extrahirt, die Lösung mit $BaCO_3$ versetzt, filtrirt, das Filtrat abdestillirt und das ausgeschiedene Harz durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether oder Wasser gereinigt. — Purpurrothes Harz; unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

14. Curcumin $C_{14}H_{14}O_4 = C_6H_3(OH)(OCH_3).CH(C_5H_5).CO_2H$ ($CH:OCH_3:OH = 1:3:4$) (?). *V.* In der Curcumawurzel (von Curcuma longa und C. viridiflora — Indien, Java) (Daube, *B.* 3, 609; Iwanow, *B.* 3, 624; Kachler, *B.* 3, 713; Jackson, Menke, *Am.* 4, 77). — *D.* Durch CS_2 oder Destillation mit Wasser wird aus Curcumawurzel zunächst ein Oel entfernt, dann durch Aether Curcumin ausgezogen, das man aus Aether oder Benzol umkrystallisirt (Iwanow). — Man kocht die Wurzel mit Benzol aus, löst das auskrystallisirte Curcumin in kaltem Alkohol, fällt die Lösung mit alkoholischem Bleiacetat, unter Zusatz von etwas Bleiessig, und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. Dem Schwefelblei wird das Curcumin durch Alkohol entzogen (Daube). — Das alkoholische Extrakt der Wurzel wird mit Aether, und der in Lösung gegangene Antheil mit NH_3 behandelt. Durch $CaCl_2$ werden aus der ammoniakalischen Lösung Beimengungen gefällt und dann durch HCl Curcumin niedergeschlagen (Kachler). Man entzieht der Wurzel, durch Ligroïn, das Oel, dann erschöpft man die Wurzel durch Aether, verdunstet den ätherischen Auszug und krystallisirt das Curcumin wiederholt aus Alkohol um (Jackson, Menke). — Gelbe oder orangegelbe Prismen mit blauem Reflex. Schmelzp.: 178° (Jackson, Menke). Löslich in 2000 Thln. Benzol (D.). Unlöslich in Wasser und Ligroïn; etwas löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig, schwerer in Aether; wenig löslich in CS_2 und Benzol. Die ätherische Lösung fluorescirt grün. Löst sich etwas beim Kochen mit Wasser und $CaCO_3$; giebt mit Kalkwasser eine rothe Lösung und mit Barytwasser einen schwarzbraunen, pulverigen Niederschlag. Löst sich in Alkalien mit lebhaft rothbrauner Farbe (Nachweis von freien Alkalien durch Curcumapapier). Bleiacetat bewirkt in einer alkoholischen Curcuminlösung einen feurig-rothen Niederschlag $Pb.C_{20}H_{18}O_6$ (?) (Daube). Cur-

cumin wird durch Borsäurelösung, erst nach dem Trocknen, orangeroth gefärbt; verdünnte Säuren heben die Färbung nicht auf, verdünnte Alkalien verändern aber die Färbung in Blau (D.) (Reaktion auf Borsäure). Von verdünnter Salpetersäure wird Curcumin zu Oxalsäure oxydirt (O.); mit Chromsäuregemich entstehen CO_2 und Essigsäure (J., M.; vgl. dagegen IWANOW, *B.* 6, 197). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ wird etwas Vanillin gebildet. Von Natriumamalgam wird Curcumin zu Hydrocurcumin reducirt, während mit Zinkstaub und Essigsäure (oder Zinkstaub und NH_3) das Anhydrid des Hydrocurcumins entsteht. In Gegenwart von CS_2 nimmt Curcumin 4 Atome Brom auf, während in Gegenwart von Eisessig Pentabromcurcuminbromid entsteht. Liefert mit $POCl_3$ ein Anhydrid (?) (JACKSON, MENKE, *Am.* 6, 80). Verhalten gegen Natriumamalgam: KACHLER.

Salze: JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 77. — $K.C_{14}H_{13}O_4$ (bei 100°). Wird durch Versetzen einer heifsen, alkoholischen Curcuminlösung mit K_2CO_3 nnd Fällen mit Aether erhalten. — Dunkelrothe Flocken, welche zu einer grünen Masse austrocknen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, mit blutrother Farbe. — $K_2.C_{14}H_{12}O_4$ (bei 100°). Wird durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Curcumin und KOH erhalten. — Rothe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Aether. — Das rothe Calciumsalz, gebildet aus dem Kaliumsalz und $CaCl_2$, löst sich etwas in Wasser.

Diäthylester $C_{18}H_{22}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OC_2H_5).C_6H_6.CO_2.C_2H_5$. *D.* Aus dem Dikaliumsalz und C_2H_5J (JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 77). — Braunschwarzer Theer. Liefert, beim Behandeln mit NaOH und $MnKO_4$, Aethyläthervanillinsäure.

p-Brombenzylester $C_{21}H_{19}BrO_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).C_6H_6.CO_2.CH_2.C_6H_4Br$. *D.* Aus dem Monokaliumsalz und p-Brombenzylbromid (J., M., *Am.* 4, 77). — Hellgelbe, undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 76—78°. Unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in CS_2; leicht löslich in Aether und Benzol. Unlöslich in K_2CO_3, löslich in Kalilauge.

Acetylcurcumin $C_{16}H_{16}O_5 = CH_3O.C_6H_3(OC_2H_3O).C_6H_6.CO_2H$. *D.* Man kocht Curcumin mit wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 16 Stunden lang und reinigt das gebildete Produkt durch wiederholtes Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser (JACKSON, MENKE, *Am.* 6, 78). — Braune, zähe Masse. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn, wenig löslich in Aether und Benzol, löslich in Alkohol, Eisessig und in Natronlauge.

Diacetylcurcumin $C_{18}H_{18}O_6 = CH_3O.C_6H_3(O.C_2H_3O).C_6H_6.CO_2.C_2H_3O$. *B.* Wie das Monoacetylderivat (J., M., *Am.* 6, 78). — Gelbe, rhombische Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 154°. Löslichkeit wie beim Monoacetylderivat. In Alkohol weniger löslich als Curcumin.

Hydrocurcumin $C_{14}H_{16}O_4$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemenges von Curcumin, wässrigem Alkohol und Natriumamalgam (JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 360). Man fällt die Lösung mit HCl. — Bräunlich-weifses Pulver. Schmilzt gegen 100°. Unlöslich in Wasser, Benzol und Ligroïn, reichlich löslich in Alkohol und Eisessig, wenig in Aether; löslich in warmer Kalilauge. Liefert mit Brom Tetrabromcurcumin.

Anhydrid $C_{28}H_{30}O_7$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Curcumin mit Zinkstaub und Essigsäure (von 85%) (JACKSON, MENKE). Man fällt mit Wasser und reinigt den Niederschlag durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser. Entsteht auch beim Kochen von Hydrocurcumin mit Eisessig und Zinkacetat (J., M.). — Schmutzig-weifses Pulver. Schmilzt gegen 120°. Unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol, wenig löslich in $CHCl_3$, löslich in Alkohol, Eisessig und Kalilauge. Wird, durch Kochen mit Natronlauge, nur unvollkommen in Hydrocurcumin übergeführt.

Curcumintetrabromid $C_{14}H_{14}O_4Br_4$. *B.* Beim Versetzen von, in CS_2 suspendirtem, Curcumin mit Brom (JACKSON, MENKE, *Am.* 4, 364). — Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 185° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Ligroïn und Benzol; löst sich, unter Zersetzung, in Alkohol und Eisessig; sehr wenig löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

Tetrabromcurcumin $C_{14}H_{10}Br_4O_4$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Hydrocurcumin mit Brom (JACKSON, MENKE). — Roth, amorph. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Ligroïn und Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether; löslich in Eisessig. Wird beim Kochen mit Kalilauge lebhaft zersetzt, unter Abgabe von fast allem Brom.

Pentabromcurcuminbromid $C_{14}H_9Br_5O_4.Br_2$. *B.* Beim Behandeln von Curcumin mit überschüssigem Brom, in Gegenwart von Eisessig (JACKSON, MENKE). — Roth, amorph. Schmilzt gegen 120°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig, wenig in Benzol. Wird von Soda zersetzt.

15. Farbstoffe in **Drosera Whittakeri.** Die Wurzelknollen dieser (australischen) Pflanze enthalten zwei Farbstoffe, die man durch Auskochen der Wurzel mit Alkohol auszieht (RENNIE, *Soc.* 51, 372). Man verdunstet die alkoholische Lösung, fällt den Rückstand mit Wasser und sublimirt den Niederschlag. Das Sublimat krystallisirt man aus Alkohol oder Eisessig um, wobei zunächst die Verbindung $C_{11}H_8O_5$ sich ausscheidet.

1. **Verbindung** $C_{11}H_8O_5$ (**Trioxymethylnaphtochinon?**). Kleine, glänzende, rothe Tafeln. Schmelzp.: 192—193°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Löslich in Aether und schwerer in Benzol und CS_2. Löst sich in Alkalien mit tief-violettrother Farbe. Absorptionsspektrum: *Soc.* 51, 377. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, das bei 137—138° schmelzende **Acetylderivat** $C_{11}H_5O_5(C_2H_3O)_3 + C_2H_4O_2$ (RENNIE, *Soc.* 63, 1084). Dasselbe verliert bei 130° die Essigsäure und schmilzt dann bei 153—154°. Bei der Oxydation der Verbindung $C_{11}H_8O_5$ mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter H_2SO_4 entsteht Essigsäure. Liefert, beim Kochen mit $SnCl_2$ und HCl, ein **Reduktionsprodukt** $C_{11}H_{10}O_5$, das in gelben Schuppen krystallisirt und bei 215—217° schmilzt. — $Na.C_{11}H_7O_5 + 2H_2O$. Braune Nadeln, erhalten aus der Verbindung $C_{11}H_8O_5$ und Soda. Mit Aetznatron entsteht das in Nadeln krystallisirende Salz $Na_2.C_{11}H_6O_5 + H_2O$. — $Ca(C_{11}H_7O_5)_2 + 3H_2O$. Dunkelbrauner Niederschlag, erhalten aus $Na.C_{11}H_7O_5$ und $CaCl_2$.

2. **Verbindung** $C_{11}H_8O_4$. *D.* Siehe die Verbindung $C_{11}H_8O_5$ (RENNIE). Die Mutterlauge von der Darstellung der Verbindung $C_{11}H_8O_5$ wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit so viel mäfsig starker Essigsäure gekocht, dass $^3/_4$ desselben ungelöst bleiben. Diesen Rückstand löst man dann nahezu vollständig in Essigsäure von derselben Stärke und erhält, beim Erkalten, die Verbindung $C_{11}H_8O_4$. — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 174—175° (R., *Soc.* 63, 1087). Viel leichter löslich in Lösungsmitteln als die Verbindung $C_{11}H_8O_5$. Die Lösung in Alkalien ist dunkelroth. Absorptionsspektrum: *Soc.* 51, 377.

Diacetylderivat $C_{15}H_{12}O_6 = C_{11}H_6O_4(C_2H_3O)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 109—110° (RENNIE, *Soc.* 63, 1088).

16. Farbstoffe in den **Eierschalen** von Vögeln: KRUKENBERG, *J. Th.* 1883, 321.

17. Der Farbstoff der auf Teichen oft dicke, ziegelrothe Schichten bildenden **Euglena sanguinea** ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol mit granatrother Farbe. Er scheidet sich (aus heifsem Alkohol) in granatrothen Oktaëdern ab. Sehr leicht löslich in Terpentinöl; löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe (WITTICH, *J.* 1864, 565).

18. Farbstoffe der **Federn** verschiedener Vögel: KRUKENBERG, *J. Th.* 1881, 367; *J. Th.* 1882, 342; — Turacin: KRUKENBERG; CHURCH, *B.* 3, 459.

19. Gallenfarbstoffe. Aus menschlichen Gallensteinen isolirte STÄDELER (*A.* 132, 325) vier Farbstoffe, indem er die Gallensteine zunächst, durch Aether, von Cholesterin und Fett befreite, dann mit heifsem Wasser und $CHCl_3$ wusch und nun die zum Theil an Basen (CaO) gebundenen Farbstoffe durch verdünnte Salzsäure in Freiheit setzte. Siedendes Chloroform löste jetzt Bilirubin und Bilifuscin auf, die sich durch Alkohol trennen liefsen (Bilirubin wird davon nicht gelöst); dem Rückstande konnte, durch Alkohol, Biliprasin entzogen werden, und es blieb Bilihumin zurück. Dieselben Gallenfarbstoffe sind auch in anderen Gallensteinen zum Theil nachgewiesen worden. Charakteristisch für die Farbstoffe ist ihr Verhalten gegen Salpetersäure (GMELIN'sche Gallenreaktion). Versetzt man eine Lösung derselben mit einer koncentrirten, wässerigen Natriumnitratlösung und lässt vorsichtig Vitriolöl darunter fliefsen, so entsteht erst eine grüne, dann blaue, dann violette, dann rothe und zuletzt eine gelbe Färbung (FLEISCHL, *Fr.* 15, 502). Viel leichter gelingt die Reaktion unter Anwendung von Bromwasser (MALY, *J.* 1868, 825; 1869, 817) oder besser mit alkoholischer Bromlösung (CAPRANICA, *G.* 11, 430). Sehr empfindliche Reaktionen geben auch wässrige Lösungen von $HClO_3$ oder HJO_3 (von 20%). Dabei entsteht zunächst eine grüne Färbung (kein Absorptionsstreif im Spektrum), dann eine blaue (ein Streifen im Roth), violette (ein Streifen im Blau, einer im Indigblau), gelbrothe (ein Streifen im Blau), und zuletzt erfolgt Entfärbung (CAPRANICA). Diese Reaktion kommt nicht dem Hämatoïdin, dem Luteïn der Retina, dem Hämoluteïn (aus Ovarien), den Pigmenten des Eies und Hydrobilirubin zu. Alle diese Pigmente entfärben sich an der Luft.

Die Gallenfarbstoffe sind als Zersetzungsprodukte des Blutfarbstoffes zu betrachten. Wird Hunden eine Hämoglobinlösung in die Venen eingespritzt, so treten im Harne Gallenpigmente auf (TARCHANOW, *J. Th.* 1874, 305). — Aus Hämoglobin entsteht, durch

Reduktion, Biliverdin. Der Gallenfarbstoff (resp. dessen Muttersubstanz Choleglobin) geht aus dem Blutfarbstoffe hervor, unter gleichzeitiger Abspaltung eines dunklen, eisenhaltigen Pigmentes (Melanin) (LATSCHENBERGER, *M.* 9, 89).

Nachweis von Gallenstoffen im Harn: ULTYMANN, *Fr.* 17, 523. — Die Färbung der Vogeleier rührt nicht von Gallenfarbstoff her (CAPRANICA, *G.* 11, 430; vgl. dagegen L. LIEBERMANN, *B.* 11, 606).

Absorptionsspektra der Gallenfarbstoffe: HEYNSIUS, CAMPBELL, *J. Th.* 1871, 225.

1. **Bilirubin** $C_{16}H_{18}N_2O_3$. *V.* Findet sich konstant im Serum des Pferdeblutes, nicht aber in dem von Menschen- oder Rindsblut (HAMMARSTEN, *J. Th.* 1878, 129). — *D.* Man verwendet am besten Ochsengallensteine, die sehr häufig ganz aus Bilirubinkalk bestehen (MALY, *A.* 175, 76). Man verfährt wie oben, verdampft die Chloroformlösung, wäscht den Rückstand mit Alkohol und Aether, löst ihn dann in $CHCl_3$ und fällt mit Alkohol (STÄDELER). — *Quantitative Bestimmung* (im Harn): BOGOMOLOW, *J. Th.* 1892, 535. — Wird, durch Fällung, als amorphes, orangefarbenes Pulver erhalten. Unlöslich in Wasser, spurenweise löslich in Aether und wenig mehr in Alkohol; löslich in CS_2 und Benzol, am leichtesten in $CHCl_3$ (löslich in 586 Thln. $CHCl_3$ — THUDICHUM, *Z.* 1868, 555). Scheidet sich, aus den Lösungen, in dunkelrothen Krystallen ab. Leicht löslich in Alkalien mit orangerother Farbe, die, bei starker Verdünnung, gelb wird (Ursache der Färbung bei Gelbsucht). Löst sich in kaltem Vitriolöl mit bräunlicher Farbe; durch Wasserzusatz werden aus der Lösung grüne Flocken von Cholothallin $C_9H_{11}NO_3$ gefällt (THUDICHUM, *A.* 181, 253). Durch Oxydationsmittel geht Bilirubin zunächst in Biliverdin und zuletzt in Choletelin über. Versetzt man eine alkalische Bilirubinlösung mit dem gleichen Volumen Alkohol und giebt dann koncentrirte Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält, hinzu, so tritt die GMELIN'sche Gallenreaktion sehr schön ein (STÄDELER). Von Natriumamalgam wird Bilirubin zu Hydrobilirubin reducirt. Verhalten des Bilirubins: CAPRANICA, *J. Th.* 1882, 302; THUDICHUM, *J. Th.* 1885, 322. Verhalten gegen Jod: THUDICHUM, *J. pr.* [2] 53, 314. — Charakteristische Reaktion. Versetzt man eine Lösung von Bilirubin in $CHCl_3$ mit dem gleichen oder doppelten Volumen einer Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure (dargestellt aus 1 g p-Anilinsulfonsäure gelöst in 1 l Wasser, 15 ccm Salzsäure, 0,1 g $NaNO_2$ = EHRLICH'sche Lösung) und so viel Alkohol, dass eine homogene Flüssigkeit entsteht, so färbt sich diese roth, und giebt man allmählich konc. HCl hinzu, so wird die Färbung erst violett und dann blau. Durch Zusatz von Alkali geht dann die Färbung zunächst wieder in roth und, bei überschüssigem Kali, in grünblau über (EHRLICH, *Fr.* 23, 275; *J. Th.* 1887, 444). (Unterschied des Bilirubins von den übrigen Gallenfarbstoffen). — $Ca.(C_{16}H_{17}N_2O_3)_2$. Findet sich in den menschlichen Gallensteinen und denen der Ochsen. Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Bilirubinlösung mit $CaCl_2$ in voluminösen, rostfarbenen Flocken erhalten, die, beim Trocknen, eine metallglänzende, dunkelgrüne Masse bilden und beim Zerreiben ein dunkelblaues Pulver geben. Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ (STÄDELER). — Das Silbersalz bildet bräunlich-violette Flocken, die sich beim Kochen mit Wasser nicht zersetzen (ST.). Nach THUDICHUM (*Z.* 1868, 555; *J.* 1875, 882 und *A.* 181, 259) kommt dem Bilirubin die Formel $C_9H_9NO_2$ zu. Derselbe hat folgende Salze des Bilirubins dargestellt: $Ca(C_9H_8NO_2)_2 + 2H_2O$; — $Ca(C_9H_8NO_2)_2.C_9H_9NO_2 + 2H_2O$; — $Ba(C_9H_8NO_2)_2 + 2H_2O$; — $Ba(C_9H_8NO_2)_2.C_9H_9NO_2 + 2H_2O$; — $Zn(C_9H_8NO_2)_2.C_9H_9NO_2 + 2H_2O$; — $Pb.C_9H_7NO_2$; — $Ag.C_9H_8NO_2 + H_2O$; — $Ag_2.C_9H_7NO_2$.

Trichlorbilirubin $C_9H_6Cl_3NO_2$ und **Tetrachlorbilirubin** $C_9H_5Cl_4NO_2$ entstehen beim Behandeln einer Chloroformlösung von Bilirubin mit Chlor (THUDICHUM, *J.* 1875, 882).

Monobrombilirubin $C_9H_8BrNO_2$ ist das erste Produkt der Einwirkung von Brom auf Bilirubin. Es ist blau. Durch mehr Brom entsteht **Dibrombilirubin** $C_9H_7Br_2NO_2$, ein violetter Körper, der sich in Alkohol mit violetter und in Vitriolöl mit Purpurfarbe löst (THUDICHUM). Beide Bromderivate gehen, bei längerem Erwärmen mit Alkohol oder Aether oder beim Lösen in Vitriolöl und Fällen mit Wasser, über in **Hydrobrombilirubid** C_9H_8BrNO. Dieser grüne Körper, sowie das ebenfalls grüne **Hydrobrombilirubidbilirubin** $C_9H_8BrNO.C_9H_9NO_2$ entstehen auch bei der Einwirkung von HBr auf Bilirubin (THUDICHUM, *A.* 181, 253).

Tribrombilirubin $C_{32}H_{33}Br_3N_4O_6$ entsteht nach MALY (*A.* 181, 106) beim Eintragen von Brom in eine Chloroformlösung von Bilirubin. Es ist ein dunkel blaugrünes Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether mit dunkelblauer Farbe, wenig in CS_2 und Benzol. Löslich in Alkalien; die Lösung zersetzt sich beim Stehen oder in der Wärme und hält dann Biliverdin. Wird von Natriumamalgam in Hydrobilirubin übergeführt.

Choletelin $C_{15}H_{18}N_2O_6$ (?). *V.* Im normalen Harn (HEYNSIUS, CAMPBELL, *J. Th.* 1871, 226; MUNN, *J. Th.* 1881, 213). — *B.* Man behandelt, in Alkohol suspendirtes, Bilirubin

mit salpetriger Säure und fällt die Lösung mit Wasser (MALY, *J.* 1869, 817). — Braunes, amorphes Pulver. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; sehr leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Absorptionsspektrum: MUNN.

2. **Hydrobilirubin, Urobilin** $C_{32}H_{40}N_4O_7$. *V.* Findet sich im Harn, in Menschen- und Hundegalle (JAFFÉ, *Z.* 1869, 666), in den Fäces (JAFFÉ, *J. Th.* 1871, 230). Nach DISQUE (*H.* 2, 271) findet sich Hydrobilirubin nicht im normalen Harn, wohl aber im pathologischen (bei Fieber). Normaler Harn enthält ein Reduktionsprodukt des Hydrobilirubins, das sich zum Theil schon an der Luft in Bilirubin verwandelt. — *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Bilirubin mit Natriumamalgam (MALY, *A.* 163, 77; vgl. dagegen THUDICHUM, *A.* 181, 256). Beim Behandeln der alkoholischen Lösung von Hämatoporphyrin, resp. von Hämoglobin oder Hämatin, mit Zinn und Salzsäure (HOPPE, *B.* 7, 1065). Beim Behandeln einer essigsauren Albuminlösung mit Vitriolöl (Albuminreaktion von ADAMKIEWICZ) (MICHAILOW, *Ж.* 16, 269). — Rothbraunes Pulver mit grünem Reflex. Wenig löslich in Wasser mit röthlicher Farbe, leicht in Alkohol, weniger in Aether. Löst sich mit gelbrother Farbe in $CHCl_3$; sehr leicht und mit brauner Farbe in Alkalien und Erden. Die Lösung des Hydrobilirubins in wässrigem Alkohol zeigt einen charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen den Linien b und F, bei starker Koncentration über F hinaus. Durch Zusatz von NH_3 verschwindet der Streifen, erscheint aber auf Zusatz von etwas $ZnSO_4$ wieder und ist dann nur etwas nach links gerückt (MALY). Absorptionsspektren verschiedener Hydrobilirubinlösungen: MUNN, *J. Th.* 1881, 212. Die mit Zinksalz versetzte ammoniakalische Lösung ist granat- bis rosenroth gefärbt und fluorescirt mit grüner Farbe. Hydrobilirubin giebt nicht die GMELIN'sche Gallenreaktion; von Bromwasser wird es entfärbt. Beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Sn und HCl geht es in ein farbloses Reduktionsprodukt über, das keine Absorptionsstreifen zeigt, aber an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Säure, wieder in Hydrobilirubin übergeht. Verhält sich wie eine schwache Säure und bildet mit den Oxyden der schweren Metalle schwer- oder unlösliche Salze. — $Zn_3(C_{32}H_{37}N_4O_7)_2$. *D.* Man löst Hydrobilirubin in Barytwasser, sättigt die Lösung mit CO_2 und fällt dann mit $ZnCl_2$ (MALY). — Dunkelrother, flockiger Niederschlag. — Durch Fällen mit NH_3 und Zinklösung entsteht ein voluminöser, dunkelrother, flockiger Niederschlag, der sich leicht in NH_3 löst. (Durch Darstellung dieses Niederschlages kann Hydrobilirubin aus dem Harn abgeschieden werden.) — Mit Silber-, Kupfer-, Blei- u. a. Lösungen entstehen braune Niederschläge.

Das Urobilin aus Hämatoporphyrin ist verschieden von jenem aus Bilirubin (NENCKI, ROTSCHY, *M.* 10, 572).

3. **Biliverdin** $C_{32}H_{36}N_4O_8$. Ist wahrscheinlich in den grün gefärbten Gallen enthalten. Es entsteht bei der Oxydation der alkalischen Lösungen von Bilirubin an der Luft (STÄDELER, *A.* 132, 334) und kann auch durch Eintragen von PbO_2 in die alkalische Lösung erhalten werden (MALY, *Z.* 1869, 365). Entsteht durch Behandeln von Tribrombilirubin mit Alkalien (?) (MALY, *A.* 181, 124). (MALY giebt hier dem Biliverdin die Formel $C_{32}H_{36}N_4O_9 = C_{32}H_{33}Br_3N_4O_6 + 3KHO - 3KBr$). Nach CAPRANICA (*G.* 11, 430) wandelt sich eine Lösung von Bilirubin durch Sonnenlicht in Biliverdin um, auch bei Abschluss von Luft. — Schwarzgrünes Pulver. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol, CS_2 und Benzol mit saftgrüner Farbe. Löslich in kohlensauren und ätzenden Alkalien mit grüner oder braungrüner Farbe. Auf Zusatz von HNO_3 wird die alkoholische Lösung blauviolett, roth und schliefslich gelb. In alkalischer Lösung oxydirt sich das Biliverdin weiter zu Biliprasin. Reduktionsmittel wirken leicht ein, ohne aber Bilirubin zu regeneriren (vgl. THUDICHUM, *J.* 1875, 935). Die alkoholische Lösung giebt mit $CaCl_2$ und etwas NH_3 einen dunkelgrünen Niederschlag.

Dibrombiliverdin $C_{16}H_{18}Br_2N_2O_4$. *D.* Durch Behandeln von Bilirubin mit Brom (THUDICHUM, *J.* 1876, 935). — Schwarzes Pulver. Unlöslich in Aether, wenig löslich in Alkohol; löslich in Natronlauge und daraus durch Essigsäure fällbar.

4. **Bilifuscin** $C_{16}H_{10}N_2O_4$. *D.* Siehe Gallenfarbstoffe (S. 661). Die alkoholische Lösung des Bilifuscins wird verdunstet, der Rückstand mit Aether und dann mit $CHCl_3$ gewaschen und endlich in Alkohol gelöst (STÄDELER, *A.* 132, 337). — Fast schwarze, glänzende Masse, die, zerrieben, ein dunkelbraunes Pulver bildet. Fast unlöslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$ (die ursprüngliche Löslichkeit in $CHCl_3$ rührt von den mit gelösten Fettsäuren her); sehr leicht löslich in Alkohol und Alkalien mit tiefbraunrother Farbe. Giebt mit Salpetersäure die GMELIN'sche Gallenreaktion. In der ammoniakalischen Lösung bewirkt $CaCl_2$ einen dunkelbraunen, flockigen Niederschlag.

Von diesem Bilifuscin verschieden ist ein von SIMONY (*J.* 1876, 935) aus Leichengalle dargestelltes Bilifuscin. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Aether und verd. Säuren,

schwer löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Eisessig und Alkalien mit brauner, ins Olivengrüne ziehenden Farbe. Es giebt nicht die GMELIN'sche Reaktion.

5. **Biliprasin** $C_{16}H_{22}N_2O_6$ (?). *D.* Das durch Alkohol aus den Gallensteinen ausgezogene Biliprasin wird, durch Waschen mit Aether und $CHCl_3$, gereinigt (STÄDELER, *A.* 132, 339). — Fast schwarze, glänzende Masse; giebt, zerrieben, ein grünlich schwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$; sehr leicht löslich in Alkohol mit grüner Farbe; die Lösung wird, auf Zusatz von NH_3, braun (Unterschied von Biliverdin). Giebt mit HNO_3 die GMELIN'sche Reaktion.

6. **Bilihumin.** Findet sich in ansehnlicher Menge in den Gallensteinen und ist das Endprodukt der Oxydation aller Gallenfarbstoffe, in alkalischer Lösung, an der Luft (STÄDELER, *A.* 132, 341). — Schwarzes Pulver. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln; ziemlich leicht löslich in warmer, verdünnter Natronlauge, sehr langsam in NH_3. Giebt die GMELIN'sche Reaktion.

7. **Gallenblau.** *V.* In der Galle des Menschen, Ochsen, Schafes, Schweines, Hundes und der Katze (RITTER, *Bl.* 13, 212). — Unlöslich in $CHCl_3$ und Säuren. Die alkalische Lösung ist farblos oder gelblich. Gleicht sehr dem Indigblau; unterscheidet sich von diesem dadurch, dass die Lösung in alkalischem Zuckerwasser, auf Zusatz von Säure, langsam einen braunen Körper abscheidet, der nur sehr allmählich blau wird.
Löslichkeit, Verhalten und Spektrum von Gallenblau: ANDOUARD, *Bl.* 31, 139.

20. Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$. *V.* Im Blauholz, Campecheholz (dem von Splint und Rinde befreiten Kernholze von Hämatoxylon campechianum — Mexico, Antillen. Die beste Sorte stammt von der Westküste Yucatans) (CHEVREUL, *A. ch.* [2] 82, 53 und 126; ERDMANN, *A.* 44, 292; HESSE, *A.* 109, 332). — *D.* Das gepulverte, mit Sand gemengte Blauholzextrakt wird 12—15 mal mit wasserhaltigem Aether extrahirt, die Lösung abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt (ERDMANN). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Wasser, unter Zusatz von etwas Ammoniumdisulfit, umkrystallisirt (HESSE). — Farblose, tetragonale Säulen (KOPP; RAMMELSBERG, *J.* 1857, 490), die bei 100 bis 120°, unter Wasserverlust, schmelzen. Scheidet sich, beim langsamen Erkalten einer siedendheifs gesättigten Lösung, zuweilen mit $1H_2O$ in rhombischen Krystallen ab. Scheidet sich, beim Verdunsten der ätherischen Lösung, gummiartig ab. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Boraxlösung und in heifsem Wasser; löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich an der Sonne röthlich. Schmeckt süfs. Nicht sublimirbar. Rechtsdrehend; = 1,85° für 1 g in 100 g Lösung bei 200 mm Länge des Rohres. Reducirt FEHLING'sche Lösung und Silberlösung (schon in der Kälte). Löst sich mit Purpurfarbe in Ammoniak; an der Luft absorbirt die Lösung Sauerstoff und hält dann Hämateïn. Dieser Körper entsteht auch bei vorsichtiger Oxydation des Hämatoxylins durch Salpetersäure; bei weiterer Einwirkung von HNO_3 entsteht Oxalsäure. Bei der trockenen Destillation des Hämatoxylins treten Pyrogallol und Resorcin auf (R. MEYER, *B.* 12, 1393). Beim Schmelzen mit Kali wird ebenfalls Pyrogallol gebildet. Natriumamalgam, sowie Zn und H_2SO_4, sind ohne Wirkung (REIM, *B.* 4, 329). Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, an der Luft, mit Purpurfarbe (Hämatoxylin als Indikator bei der Alkalimetrie). Beim Kochen mit Kalilauge wird Ameisensäure gebildet. Mit Barytwasser entsteht ein weifser Niederschlag, der an der Luft bald dunkelblau und später braunroth wird. Eisenoxydlösung erzeugt, nach einiger Zeit, einen schwarzvioletten Niederschlag. Mit Ammoniumvanadanat entsteht eine tief schwarzblaue Färbung (Tinte) (WAGNER, *J.* 1877, 1156). Liefert keine Sulfonsäure. Verhalten gegen HCl, Zinkstaub u. s. w.: DRALLE, *B.* 17, 372.

Das Blauholzextrakt wird in der Medicin verwandt; es dient hauptsächlich in der Färberei und zur Darstellung von Tinten. (Schwarzfärbung von Tuch u. s. w. mit Blauholzextrakt und $K_2Cr_2O_7$.)

Tetramethyäther $C_{20}H_{22}O_6 = C_{16}H_{10}O_2(OCH_3)_4$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 139—140° (HERZIG, *M.* 15, 143).

Pentamethyläther $C_{21}H_{24}O_6 = C_{16}H_9O(OCH_3)_5$. *B.* Bei 7—8stündigem Kochen des Tetramethyläthers, gelöst in festem Kali (und wenig absol. Alkohol), mit (1 Mol.) CH_3J (HERZIG). — Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—147°. Schwer löslich in Alkohol.

Tetramethylätheracetat $C_{22}H_{24}O_7 = C_2H_3O_2.C_{16}H_9O(OCH_3)_4$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178—180° (H., *M.* 15, 143). Beim Behandeln mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht Tetramethylätherdehydrohämatoxylin.

Tetramethylätherdehydrohämatoxylin $C_{20}H_{18}O_6 = (CH_3O)_4.C_{16}H_5O.OH$. *B.* Das Acetylderivat entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. Hämatoxylintetramethylätheracetat mit

1/2 Thl. CrO_3, beides gelöst in Eisessig (Herzig, *M.* 16, 909). Man fällt durch Wasser und verseift das gefällte Acetat. — Krystallinisch. Schmelzp.: 202—206°. Schwer löslich in Alkohol.

Methyläther $C_{21}H_{20}O_6 = C_{16}H_5O(CH_3O)_5$. *B.* Aus Tetramethylätherdehydrohämatoxylin mit KOH und CH_3J (Herzig). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—163°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Acetat $C_{22}H_{20}O_7 = (CH_3O)_4.C_{16}H_5O.C_2H_3O_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190 bis 192° (Herzig). Sehr schwer löslich in Alkohol.

Pentacetylhämatoxylin $C_{26}H_{24}O_{11} = C_{16}H_9(C_2H_3O)_5O_6$. *D.* Aus Hämatoxylin und Acetylchlorid (Reim, *B.* 4, 331; E. Erdmann, G. Schultz, *A.* 216, 234). — Sehr feine, seideglänzende Krystallbüschel. Schmelzp.: 165—166° (E., Sch.). Zersetzt sich, im feuchten Zustande, rasch an der Luft.

Dibromhämatoxylin $C_{16}H_{12}Br_2O_6$. *B.* Beim Versetzen einer heifsen eisessigsauren Lösung von Hämatoxylin mit einer Lösung von Brom in Eisessig (Dralle, *B.* 17, 373). — Tiefrothe Spiefse. Zersetzt sich oberhalb 120°. Löslich in Wasser mit braunrother Farbe. Unzersetzt löslich in verdünnter Kalilauge.

Pentacetylbromhämatoxylin $C_{26}H_{23}BrO_{11} = C_{16}H_8BrO_6(C_2H_3O)_5$. *B.* Man versetzt eine abgekühlte, eisessigsaure Lösung von 1 Thl. Pentacetylhämatoxylin allmählich mit der eisessigsauren Lösung von 1 Thl. Brom und fällt, nach einstündigem Stehen, mit wässriger, schwefliger Säure. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt (Buchka, *B.* 17, 685). — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol.

Pentacetyltetrabromhämatoxylin $C_{26}H_{20}Br_4O_{11} = C_{16}H_5Br_4O_6(C_2H_3O)_5$. *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen von Pentacetylhämatoxylin mit einer 20procentigen Bromlösung (2 Mol.) in Eisessig auf 100—110° (Dralle, *B.* 17, 374). — Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 180°, ohne zu schmelzen.

Hämatoxylinphtaleïn $C_{40}H_{30}O_{14}$. *B.* Beim Erhitzen von (2 Mol.) Hämatoxylin mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 150—170° (Letts, *B.* 12, 1652). — Braune, gummiartige Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe.

Hämateïn $C_{16}H_{12}O_6$ (bei 120°). *B.* Beim Stehenlassen einer, mit einigen Tropfen koncentrirter Salpetersäure versetzten, ätherischen Hämatoxylinlösung (Reim, *B.* 4, 331). Aus einer ammonialischen Hämatoxylinlösung scheidet sich, an der Luft, Hämateïnammoniak ab, das, durch Behandeln mit Essigsäure oder durch Erhitzen auf 130°, sein Ammoniak verliert (Erdmann; Hesse). — *D.* Man leitet einige Stunden lang durch eine, mit überschüssigem NH_3 versetzte, Lösung von Campecheholzextrakt in Wasser. 40 g des erhaltenen Niederschlages werden in 1 l heifsem Wasser gelöst und mit 30—160 g Essigsäure (spec. Gew. = 1,04) versetzt. Man erwärmt einige Zeit, lässt erkalten und filtrirt. Das Ungelöste wird noch 3—4 Mal mit heifser, verd. Essigsäure behandelt und alle sauren Auszüge auf dem Wasserbade eingedampft. Man lässt erkalten, fügt zur Lösung etwas Essigsäure, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Essigsäure und dann mit Wasser (Hummel, Perkin, *B.* 15, 2337; vgl. E. Erdmann, G. Schultz, *A.* 216, 236). — Mikroskopische, sehr dünne, röthlichbraune Tafeln mit gelblichgrünem Metallglanz. Krystallisirt wasserfrei (Halberstadt, Reis, *B.* 14, 611). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,06 Thle.; schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. 100 Thle. Aether lösen bei 20° 0,013 Thle.; scheidet sich aus der ätherischen Lösung als metallschimmernde Haut ab. Löslich in NH_3 mit braunvioletter Farbe. Löst sich in verdünnter Natronlauge mit hellrother Farbe, in koncentrirter Lauge mit einer bläulichpurpurnen Farbe. Löst sich in kaltem Vitriolöl unter Bildung von Isohämateïnsulfat. Reichlich löslich in koncentrirter Salzsäure. Liefert, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 100°, Isohämateïnchlorhydrin. Löst sich leicht in Alkalidisulfiten unter Bildung von farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Additionsprodukten, aus denen heifse Mineralsäuren Hämateïn regeneriren. Auch durch Zink (und Schwefelsäure), Zinnchlorür (und Natron) erfolgt Entfärbung, ohne dass aber Reduktion zu Hämatoxylin eintritt. Wird von Salpetersäure sofort zerstört. Liefert mit Acetylchlorid kein Acetylderivat. Färbt Thonerdebeizen graublau bis schwarz. — $C_{16}H_{12}O_6.2NH_3$. Violettschwarze Körner. Löslich in Wasser mit intensiver Purpurfarbe, in Alkohol mit braunrother Farbe. Giebt mit den meisten Metallsalzen gefärbte Niederschläge (E.). Sehr leicht zersetzbar; verliert fortwährend NH_3. Krystalle, die 1 Stunde lang im Exsiccator gestanden hatten, entsprachen der Formel $NH_3.C_{16}H_{10}O_5 + 4H_2O$ (H.).

Isohämateïnsulfat $C_{16}H_{11}O_5(SO_4H)$. *D.* Man löst Hämateïn in kaltem Vitriolöl und versetzt die Lösung mit dem 2—3fachen Volumen Eisessig (Hummel, Perkin, *B.* 15,

2339). — Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol; etwas löslich in Eisessig und in kaltem Ammoniak. Verliert, beim Waschen mit Wasser oder Alkohol, Schwefelsäure. Löst sich in Natronlauge mit röthlichpurpurner Farbe. Die alkalischen Lösungen bräunen sich rasch an der Luft.

Basisches Sulfat $(C_{16}H_{12}O_6)_2.C_{16}H_{11}O_5(SO_4H)$. *D.* Durch längeres Waschen von Isohämateïnsulfat mit Wasser oder mehrtägiges Stehen desselben mit Alkohol (HUMMEL, PERKIN). — Dunkelorangerothe, metallglänzende, mikroskopische Tafeln.

Isohämateïnchlorhydrin $C_{16}H_{11}O_5Cl$. *D.* Man erhitzt einige Stunden lang Hämateïn mit HCl (spec. Gew. = 1,195), im Rohr, auf 100°, verdunstet das Produkt zur Trockne, löst den Rückstand in heifsem Wasser und etwas HCl und fällt die filtrirte Lösung mit koncentrirter HCl (HUMMEL, PERKIN, *B.* 15, 2341). — Kleine, rothe Krystalle. Löst sich sehr leicht in Wasser, unter Abgabe von etwas HCl, mit Orangefarbe; schwerer löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Isohämateïnsulfat.

Isohämateïnbromhydrin $C_{16}H_{11}O_5Br$. *B.* Aus Hämateïn und koncentrirter Bromwasserstoffsäure bei 100° (HUMMEL, PERKIN). — Dunkle, mikrokrystallinische Masse. Löslich in Alkalien mit violetter Farbe.

Isohämateïn $C_{16}H_{12}O_6$. *B.* Beim Behandeln von Isohämateïnchlorhydrin mit Ag_2O (HUMMEL, PERKIN). — Amorphe, metallglänzende Masse. In Wasser löslicher als Hämateïn. Färbt gebeizte Zeuge ganz anders wie dieses. Giebt mit Schwefelammonium einen röthlich purpurnen Niederschlag, während Hämateïn durch Schwefelammonium leicht entfärbt wird.

β-Hämateïn $C_{16}H_{12}O_6$. *B.* Beim Stehenlassen einer, mit einigen Tropfen koncentrirter Salpetersäure versetzten, ätherischen Hämatoxylinlösung (REIM, *B.* 4, 331). — Kleine, braunrothe Krystalle. Wenig löslich in Wasser mit braunrother Farbe. Die Lösung hinterlässt, beim Eintrocknen, grüne Lamellen des Hydrates $C_{16}H_{12}O_6 + 3H_2O$, das über Schwefelsäure $2H_2O$ verliert. In siedendem Wasser viel löslicher als Hämateïn (E. ERDMANN, H. SCHULTZ, *A.* 216, 239). Wird, beim Kochen mit wässriger, schwefliger Säure, in Hämatoxylin verwandelt. Die Lösung in Vitriolöl giebt mit Wasser keinen mennigrothen Niederschlag, wie Hämateïn. Liefert mit Acetylchlorid ein bei 216—219° schmelzendes **Acetylderivat**, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirt.

21. Harnfarbstoffe.

1. **Phymatorhusin** s. S. 668.

2. **Urobilin** s. S. 663.

3. **Urohämatin u. a. Farbstoffe:** MUNN, *J. Th.* 1881, 211.

4. **Urofuscohämatin** $C_{34}H_{37}N_4O_5 + 8H_2O$. *D.* Siehe Urorubrohämatin (BAUMSTARK, *B.* 7, 1171). — Schwarzes, glänzendes Pech. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Säuren, NaCl, salzsaurer Kochsalzlösung. Löslich in Alkalien, kohlensauren und phosphorsauren Alkalien mit brauner Farbe und daraus, durch Säuren, in braunen Flocken fällbar. Löslich in säurehaltigem Alkohol mit brauner Farbe. Liefert, bei der trockenen Destillation, Pyrrol. In der alkalischen Lösung ist ein Schatten zwischen D und E und ein solcher vor F nur mit Schwierigkeit zu erkennen.

5. **Uromelanin** $C_{36}H_{43}N_7O_{10}$. *V.* Im Harze (THUDICHUM, *J.* 1868, 828). — *B.* Entsteht durch Oxydation eines im Harne enthaltenen farblosen Chromogens. Kocht man Harn einige Minuten lang mit 5—10 % HCl an der Luft, so bräunt er sich durch Bildung von Uromelanin, das der Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Fuselöl entzogen werden kann (PLOSZ, *H.* 8, 89). Man verdunstet das Fuselöl und wäscht den Rückstand mit Wasser, schwacher Natronlauge und verdünnter HCl. Aus normalem Menschenharn können täglich 5—6 g Uromelanin erhalten werden. — Glänzende, schwarze, brüchige Masse. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Aether, etwas löslich in Alkohol, mehr in Fuselöl. Ziemlich löslich in kochender, starker Natronlauge. Entwickelt bei der Destillation Pyrrol. Löst sich in koncentrirter, heifser Salpetersäure mit hellkirschrother Farbe. Wird von alkoholischem Kali bei 150° nicht angegriffen. Giebt mit Chlor ein braunes, in Alkohol lösliches Substitutionsprodukt $C_{36}H_{38}Cl_5N_7O_{10}$. Die ammoniakalische Lösung giebt mit fast allen Metallsalzen Niederschläge.

THUDICHUM (*Bl.* 51, 159) versetzt 100 Vol. Harn mit einem Gemisch aus 5 Vol. H_2SO_4 und 10 Vol. H_2O, fällt dann mit Phosphorwolframsäure und behandelt den Niederschlag mit (nicht überschüssigem) Barythydrat und $BaCO_3$. Die filtrirte Lösung wird mit $FeCl_3$ gefällt. Im Filtrat bleiben **Urotheobromin** (isomer mit Theobromin), **Reducin** $C_6H_{11}N_3O_4$ (bildet ein in absol. Alkohol unlösliches Barytsalz), **Parareducin** $C_6H_9N_3O$ und **Aromin**.

Der Eisenniederschlag wird durch H_2SO_4 zerlegt und das Ausgeschiedene mit Aether behandelt, der **Omicholin** $C_{24}H_{38}NO_5$ (unlöslich in NH_3, löslich in Alkohol) und **Omicholsäure** (löslich in NH_3) aufnimmt. Vom Aether ungelöst bleiben **Uropittin** (löslich in Alkohol) und **Uromelanin** $C_{36}H_{43}NO_{10}$ (unlöslich in Alkohol, löslich in Alkalien).

6. **Uroroseïn.** *V.* Findet sich zuweilen im pathologischen Harn bei Diabetes, Chlorose, Osteomalacie u. s. w. (Nencki, Sieber, *J. pr.* [2] 26, 333). — *D.* Man versetzt den, nach dem Erkalten, rasch auf die Hälfte des Volumens eingedunsteten Harn mit $^1/_{10}$ Volumen Schwefelsäure (von 25 %), giebt überschüssiges Natriumacetat hinzu und trägt entfettete Wolle ein. Die getrocknete Wolle wird mit absolutem Alkohol und etwas H_2SO_4 ausgekocht. — Der Farbstoff kann dem angesäuerten Harne durch Fuselöl entzogen werden, nicht aber durch Aether, $CHCl_3$, CS_2 oder Benzol. Die Lösung in Fuselöl ist rosa gefärbt und zeigt einen Absorptionsstreifen im Grün. Sehr unbeständig.

7. **Urorubin.** *B.* Bei $^1/_4$stündigem Kochen von Harn mit 5—10 % HCl an der Luft (Plosz, *H.* 6, 6; 8, 85). Wird der sauren Flüssigkeit durch Aether oder $CHCl_3$ entzogen. — Dunkelkirschrothe Masse. Scheidet sich, bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung, in mikroskopischen, rhombischen Blättchen aus. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und besonders in Aether mit granatrother Farbe. Unlöslich in Fuselöl. Die ätherische Lösung zeigt eine starke Absorption des Lichtes von D bis F. Wird durch Alkalien, schon in der Kälte, zerstört.

8. **Farbstoff.** *B.* Normaler Menschenharn wird bei 60° auf $^1/_4$ des Volumens eingedampft, dann mit Salzsäure (1 Vol. auf 10 Vol. Harn) versetzt, die Flüssigkeit nach 48stündigem Stehen filtrirt und dann 18 Stunden lang gekocht (Udranszky, *H.* 11, 550). Der gebildete Niederschlag wird nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, dann wiederholt in verdünnter Natronlauge gelöst und durch H_2SO_4 gefällt. — Schwarzbraune, glänzende Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser, verdünntem Alkohol, koncentrirter Salz- oder Schwefelsäure; gut löslich in Fuselöl und konc. NH_3, leicht in verdünnter Natronlauge. Zusammensetzung: C = 53,3 — 56,3 %; N = 4,2 — 4,4 %; N = 8,4 — 10,3 %.

9. **Urorubrohämatin** $C_{84}H_{81}N_4FeO_7 + 8H_2O$. *V.* Fand sich, neben Urofuscohämatin, im Harne eines an Lepra Leidenden (Baumstark, *B.* 7, 1170). — *D.* Man unterwirft den Harn der Dialyse, löst den Inhalt des Dialysators in Natronlauge und fällt die Lösung mit HCl. Hierdurch wird Urofuscohämatin gefällt, während Urorubrohämatin gelöst bleibt. Wird die saure Lösung dialysirt, so fällt auch das Urorubrohämatin aus. — Blauschwarze Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Salzlösungen. Löslich in Alkalien, kohlensauren Alkalien und Alkaliphosphaten und daraus durch Säuren nicht fällbar. Wird die mit Säure übersättigte alkalische Lösung dialysirt oder zur Trockne verdampft, so scheidet sich das Urorubrohämatin aus. Löslich in säurehaltigem Alkohol mit violetter Farbe, in salzsäurehaltiger Kochsalzlösung mit rother Farbe. Liefert, bei der trockenen Destillation, Pyrrol. Zeigt, in saurer Lösung, ein schmales Band vor D und ein breites hinter D; in alkalischer Lösung ein Band rechts von D, eines bei E, ein breites rechts von F und eins rechts von G.

10. **Huminartiger Farbstoff**: Udranszky, *H.* 12, 33.

22. Rother Farbstoff $C_{20}H_{30}O_{10}$ in der Wurzel von **Lithospermum erythrorhizon** (Japan) (Kuhara, *Soc.* 35, 22). — *D.* Die mit Wasser erschöpfte und getrocknete Wurzel wird mit Alkohol ausgekocht und der alkoholische Auszug, nach dem Ansäuern durch HCl, verdunstet. Den ausgeschiedenen Farbstoff löst man in Alkohol, fällt mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag mit H_2S und behandelt das Schwefelblei mit Alkohol. — Dunkle, metallgrün glänzende, harzige Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und CS_2. Liefert, beim Behandeln mit Chlorwasser oder mit verdünnter Salpetersäure, einen braunen, amorphen, in Alkohol löslichen, in H_2O unlöslichen Körper $C_{20}H_{30}O_{15}$. — $Ba.C_{20}H_{28}O_{10}$. Dunkelpurpurfarbener, bronzeglänzender Niederschlag, wenig löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether.

Dichlorderivat $C_{20}H_{28}Cl_2O_{10}$. *D.* Durch Behandeln des Farbstoffes mit PCl_5 (Kuhara). — Schwarzes Harz, löslich in Alkohol.

Pentabromderivat $C_{20}H_{25}Br_5O_{10}$. *D.* Durch Behandeln des Farbstoffes mit Brom (Kuhara). — Dunkelbraune Masse, löslich in Alkohol und Aether.

23. Luteïn, Hämoluteïn. *V.* Im corpus luteum der Kuh (Holm, *J.* 1867, 779; Lieben, Piccolo, *Z.* 1868, 645). In der Butter, dem Blutserum, Eidotter und pathologisch

in Eierstockgeschwülsten, Cysten und serösen Ergüssen; im Mais, den Carotten und vielen Staubfäden (THUDICHUM, *J.* 1869, 816). In der Retina von Hühnern (CAPRANICA, *J. Th.* 1877, 317; KÜHNE, *J. Th.* 1877, 317). — *D.* Die gelben Körper des Eierstockes der Kuh werden mit Glaspulver zerrieben, mit $CHCl_3$ erschöpft und die Chloroformlösung an der Luft verdunstet. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen (HOLM). — Orangefarbene Krystalle. Unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Alkalien und Säuren; löslich in $CHCl_3$ und CS_2, etwas weniger in Aether (HOLM). Löst sich, nach CAPRANICA, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Absorptionsspektrum: CARPANICA. Löslich in Eisessig; die Lösung färbt sich, auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure, rasch vorübergehend blau.

Nach MALY (*M.* 2, 359) ist das Luteïn ein Gemenge eines gelben (Vitelloluteïn) und eines rothen Farbstoffes (Vitellorubeïn). Zur Darstellung dieser Farbstoffe bedient man sich am besten der Eier der Seespinne (Maja Squinado). Beide Farbstoffe sind stickstofffrei. — *D.* Die frischen Eier der Seespinne werden in flachen Schalen bei 35—40° getrocknet und dann mit Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung wird durch heifses Barytwasser Vitellorubeïn gefällt; gelöst bleibt Vitelloluteïn. Den mit Alkohol gewaschenen Barytniederschlag zerlegt man durch verdünnte Salzsäure, zerreibt ihn noch feucht mit gebrannter Magnesia und zieht die erhaltene Masse mit kaltem Alkohol aus. Das ungelöste Magnesiumsalz wird in Aether oder in $CHCl_3$ aufgenommen und aus der Lösung, durch Alkohol, gefällt. Der Niederschlag wird durch HCl zerlegt, der freie Farbstoff in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Natron geschüttelt, dann abgehoben und mit HCl oder Essigsäure versetzt. **Vitellorubeïn** ist löslich in Aether, $CHCl_3$; in Alkohol mit braunrother Farbe. Wird von koncentrirter Salpetersäure sofort indigblau gefärbt; löst sich in Vitriolöl mit dunkelsaftgrüner Farbe. Die alkoholische Lösung zeigt einen breiten Absorptionsstreifen, der die Linie F einschliefst. Dünne Schichten von Vitellorubeïnlösung werden am Lichte rasch gebleicht. Mit den Alkalien und Erden bildet Vitellorubeïn Verbindungen, die sich nicht in Alkohol, wohl aber in Aether, $CHCl_3$ und CS_2 lösen.

Vitelloluteïn. *D.* Das Filtrat vom Barytniederschlage des Vitellorubeïns wird wiederholt mit Ligroïn geschüttelt. In die ersten Portionen Ligroïn gehen, mit dem Farbstoffe, viele Nebenprodukte (Cholesterin u. s. w.) in Lösung. Die späteren Auszüge enthalten den Farbstoff in reinerem Zustande. — Löst sich in Alkohol mit reingelber Farbe. Die Lösung zeigt zwei schmale Absorptionsstreifen: einen die Linie F einschliefsend und einen zweiten in der Mitte zwischen F und G. Verhält sich gegen HNO_3 und H_2SO_4 wie Vitellorubeïn.

24. Melanin. *V.* Als Ueberzug auf der Chorioïdea des Auges (SCHERER, *A.* 40, 63). — *D.* Von der mit Wasser gewaschenen Chorioïdea wird das Pigment mit einem feinen Pinsel, unter Wasser, abgestreift. Den abgesetzten Farbstoff filtrirt man durch Leinwand, trocknet ihn und behandelt ihn mit Alkohol und Aether. Ist nach SIEBER (*J. Th.* 1886, 333) schwefelfrei und enthält: C = 60,1; H = 4,8; N = 10,8; Asche = 2,15 %.

Das Melanin der Rinderaugen ist ein schwarzes, glänzendes eisen- und schwefelfreies Pulver (HIRSCHFELD, *H.* 13, 409). Unlöslich in Wasser. Löst sich mit rothbrauner Farbe in Alkalien. Wird aus der Lösung in Natronlauge, durch Alkohol, in zähen, braunrothen Flocken gefällt. Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Verliert, beim Schmelzen mit Kali (bei 250°), allen Stickstoff als NH_3.

Für das aus den schwarzen Knoten eines melanotischen Krebses ausgeschiedene **Melanin** fand DRESSLER (*J.* 1866, 722) die Formel $C_9H_{10}N_2O_4$. Es war unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und schwefelsäurehaltigem Alkohol; quoll in Wasser auf und löste sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien.

Melanin aus dem melanotischen Tumor einer Pferdemilz: MIURA, *J. Th.* 1887, 460. Zusammensetzung des Melanins von verschiedener Abstammung: H. 11, 75.

Phymatorhusin. *V.* Fand sich im Harne und in den melanotischen Geschwülsten eines Patienten (BERDEZ, NENCKI, *J. Th.* 1886, 477; MÖRNER, *H.* 11, 81). — *D.* Der Urin wurde durch Baryt gefällt, der Niederschlag mit Soda behandelt und die alkalische Lösung durch verdünnte H_2SO_4 gefällt. Das ausgefällte Phymatorhusin wurde in Natron gelöst und daraus durch Essigsäure gefällt. Das Filtrat davon gab, mit Baryt unvollständig gesättigt, einen neuen Niederschlag, aus welchem, durch Behandeln mit Essigsäure von 50—75 %, noch etwas Phymatorhusin abgeschieden werden konnte. Gelöst blieb ein anderer, durch wenig Baryt fällbarer Farbstoff *n* (s. u.). Auf ähnliche Weise geschah die Abscheidung des Phymatorhusins aus den Geschwülsten (MÖRNER). — Braunschwarzes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, in verdünnten Mineralsäuren und in Essigsäure von 50—75 %. Sehr leicht löslich in NH_3, Na_2CO_3, Na_2HPO_4

und in Natronlauge. Wird aus der Lösung in verdünnter Natronlauge durch Baryt, Bleiacetat, $BaCl_2$ und $MgSO_4$ gefällt. Phymatorhusin ist verschieden vom Farbstoff der Chorioïdea, der schwarzen Haare und dem Farbstoffe aus melanotischen Geschwülsten bei Pferden. Liefert, beim Schmelzen mit KOH, Skatol, flüchtige Fettsäuren, Nitrile, HCN, H_2S, aber kein Phenol (B., N.). Beim Erhitzen mit Vitriolöl wird Pyridin gebildet. — Die analysirten Präparate enthielten über 9% Asche. Zusammensetzung (nach Abzug der Asche): C = 55,7; H = 6,0; N = 12,3; S = 8,0—9,1%; Fe = 0,07—0,2% (MÖRNER).

Farbstoff *n*. Im Urin und den melanotischen Geschwülsten des Patienten (s. o.) fand sich, in sehr kleiner Menge, ein zweiter Farbstoff vor, der sich durch seine Löslichkeit in Essigsäure von 50—75% vom Phymatorhusin unterschied. Er konnte aus den Filtraten von diesem, durch vorsichtigen Zusatz von Baryt, ausgefällt werden. Dieser Farbstoff enthielt 5,9% Asche. Zusammensetzung, nach Abzug der Asche: S = 5,9%; Fe = 0,2%. Er glich äufserlich dem Phymatorhusin (MÖRNER).

Aus melanotischen Geschwülsten von Pferden stellten BERDEZ und NENCKI (*J. Th.* 1886, 478) das **Hippomelanin** dar. Zusammensetzung: C = 53,5—55,6%; H = 3,7—3,9; N = 10,5—10,9; S = 2,8—3,0% dar. Schwarze Körner. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnten Säuren oder Alkalien erst beim Erwärmen auf. Liefert, beim Schmelzen mit KHO, Ameisensäure, Bernsteinsäure, HCN, eine schwarze, amorphe Hippomelaninsäure (NENCKI, SIEBER, *J. Th.* 1887, 459) u. s. w.

Sepiasäure. *V.* Ist der schwarze Farbstoff in den Tintenbeuteln der Sepia (NENCKI, SIEBER, *J. Th.* 1887, 460). — Schwarzes, stark glänzendes Pulver. Unlöslich in Säuren, Alkohol, Aether und Eisessig; löslich in Alkalien. — Hält C = 56,34; H = 3,60; N = 12,33; S = 0,52%.

Der schwarze Farbstoff der dunklen **Haare** und **Vogelfedern** entspricht, nach dem Reinigen durch alkoholisches Ammoniak und verd. Schwefelsäure, der Formel $C_{18}H_{16}N_2O_8$ (HODGKINSON, SORBY, *J.* 1876, 936). Derselbe wird von verdünnten Säuren und Alkalien nicht verändert. Brom wirkt ein unter Bildung mehrerer Verbindungen, von denen eine in Wasser löslich ist und ein charakteristisches Absorptionsspektrum besitzt. Nach SIEBER (*J. Th.* 1886, 333) enthält der Farbstoff aus Haaren: C = 57,2; H = 7,0; S = 2,7%.

Farbstoff $C_{38}H_{56}NO_5$ (?) des Micrococcus prodigiosus (GRIFFITH, *B.* 25 [2] 759). — Roth, löslich in Alkohol.

25. Farbstoffe in den **Nebennieren:** KRUKENBERG, *J. Th.* 1885, 332; vgl. MUNN, *J. Th.* 1885, 328.

26. Orseille, Persio, Lackmus (KANE, *A.* 39, 25). Diese drei Farbstoffe werden durch Gährung aus verschiedenen Flechten gewonnen. Diese Flechten enthalten farblose Säuren, welche bei der Gährung, in Gegenwart von Ammoniak, zerfallen. Meistens ist das Spaltungsprodukt der Flechtensäuren Orcin $CH_3.C_6H_3(OH)_2$, das sich, bei Gegenwart von NH_3, an der Luft zu rothem Orceïn oxydirt. Da in den Flechten verschiedene Säuren vorkommen, so ist auch das Handelsprodukt für gewöhnlich ein Gemenge von mehreren Farbstoffen.

Orseille wird besonders aus Roccella und Lecanoraarten bereitet (Rocc. tinctoria *D. C.* — Canarische Inseln, Ostindien, am Cap, Süd- und Centralamerika, Senegambien; R. phycopsis *Ach.* — Mittelmeerküsten; R. fuciformis *Ach.* — Mittelmeer, Westeuropa; R. Montagnei *Bel.* — Angola, Madagaskar, Ostindien, Java). Die Flechten werden gemahlen und mit gefaultem Harn oder mit Ammoniaklösung übergossen und bleiben einige Wochen der Gährung überlassen. Zuweilen wird dem Gemisch noch Kalk und Alaun zugesetzt; Letzterer (und ebenso As_2O_3) um, Fäulniss zu verhindern.

Aus der Orseille isolirte KANE Orceïn, Azoerythrin und Erythroleïnsäure. **Azoerythrin** ist rothbraun, pulverig, nicht schmelzbar; unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkalien mit weinrother Farbe. — Die **Erythroleïnsäure** ist halbflüssig, löslich in Alkohol und Aether, aber unlöslich in Wasser; sie löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe.

Persio (Cudbear, rother Indigo) wird hauptsächlich in Schottland aus Lecanoraarten bereitet (L. parella, L. tartarea).

Lackmus wird hauptsächlich in Holland aus Roccella-, Lecanora- und Variolariaarten bereitet, die in Schweden, Norwegen, auf den canarischen Inseln und an den Ufern des Mittelmeeres gesammelt werden. Lackmus wird durch eine viel längere Gährung gebildet als Orseille, auch setzt man dem Gemisch anfangs noch Potasche und kohlensaures Ammoniak zu. Ist die Masse violett geworden, so wird sie, nach Zusatz von

Kalk, Potasche und Harn, wieder einige Wochen der Fäulniss überlassen. Man mischt dann Kreide und Gyps hinzu und formt aus der durch ein Sieb gegossenen Masse kleine Tafeln.

Aus dem Lackmus isolirte KANE: Erythroleïn, Erythrolitmin, Azolitmin und Spaniolitmin, und zwar besteht die Hauptmasse aus Erythrolitmin und Azolitmin, gebunden an NH_3, Kali und Kalk.

Erythroleïn ist halbflüssig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether mit rother, in Ammoniak mit purpurrother Farbe.

Erythrolitmin scheidet sich aus heifsem Alkohol in weichen, tiefrothen Krystallkörnern ab. Wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol; löslich in koncentrirter (nicht in verdünnter) Kalilauge mit blauer Farbe. Färbt sich mit NH_3 blau, ohne gelöst zu werden.

Azolitmin ist ein dunkelrothbraunes, amorphes Pulver; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Bildet mit den Alkalien leicht lösliche, blaue Salze (blaue Farbe des Lackmus).

Spaniolitmin ist hellroth, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch Alkalien gebläut.

Durch 4—5tägiges Digeriren von Orcin mit (1 Thl.) wässrigem Ammoniak, 5 Thln. Wasser und 25 Thln. krystallisirter Soda bei 60—80° soll sich nach LUYNES (*J.* 1864, 551) der blaue **Farbstoff** des Lackmus rein darstellen lassen. Er wird aus der blauvioletten, alkalischen Flüssigkeit durch HCl gefällt. Er löst sich wenig in Wasser mit weinrother, in Alkalien mit blauvioletter Farbe. Er löst sich leicht in Aether mit gelber und in Alkohol mit rother Farbe. In Benzol und CS_2 ist er unlöslich.

WARTHA (*B.* 9, 217) fand im käuflichen Lackmus Indigo, der wahrscheinlich absichtlich zugesetzt war (oder aus dem Harn stammte?). Durch kalten Alkohol entfernte W. aus Lackmus einen rothen Farbstoff, der sich indifferent gegen Säuren zeigte. Wasser zog nun Lackmusblau, mit einem anderen Körper gemengt, aus. Durch Verdunsten des wässrigen Extraktes und Behandeln des Rückstandes mit absolutem Alkohol und etwas Essigsäure wird ein scharlachrother Farbstoff entfernt, welcher sich mit NH_3 purpurroth färbt. Es bleibt jetzt der reine, gegen Alkalien u. s. w. höchst empfindliche Lackmusfarbstoff als ein braunes Pulver zurück, das sich in Wasser mit röthlichbrauner Farbe löst und durch die geringsten Mengen Alkalien oder Erden gebläut wird.

Die Lackmusfarbstoffe sind leicht kenntlich an ihren Absorptionsspektren (H. VOGEL, *Praktische Spektralanalyse* 1877, S. 269). Aus einer angesäuerten Lackmuslösung wird durch Aether, oder leichter durch Fuselöl, der Farbstoff extrahirt. Die ätherische Lösung ist gelb und löscht die linke Seite des Spektrums bis E $^1/_2$ D aus. Ein Tropfen NH_3 färbt die Lösung blau, unter Bildung eines Absorptionsstreifens, der, von d an intensiv ansetzend, allmählich nach E hin abnimmt. Beim Schütteln mit Wasser geht die blaue Farbe in das Wasser über, und die blaue Flüssigkeit zeigt einen Absorptionsstreifen auf D. Auf Zusatz von Säure wird die Lösung ziegelroth und zeigt dann ein ähnliches Spektrum wie Wein (Nachweis von Lackmus in Wein).

Wässrige Auszüge des rohen Lackmus schimmeln bald und entfärben sich, wenn sie in verstöpselten Flaschen aufbewahrt werden. Lässt man Luft frei hinzutreten, so erfolgt Oxydation, und die Blaufärbung tritt wieder ein.

27. Palmellin, Aspergillin. *V.* In einer Alge Palmella cruenta (PHIPSON, *J.* 1879, 903; *B.* 24 [2] 372). In den Sporen von Aspergillus niger (LINOSSIER, *B.* 24 [2] 273). — Schwarze Flocken. Löslich in Alkalien und daraus, durch Säuren, fällbar. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Dichroïtisch. Hält Eisen und Stickstoff. Giebt ein Absorptionsspektrum mit zwei schwarzen Bändern. Wird durch Alkohol, Essigsäure oder durch Erwärmen coagulirt. Gleicht dem Hämoglobin.

28. Punicin. Ist der Farbstoff des Purpurs der Alten. Er entsteht aus dem farblosen Safte von Muscheln der Purpurschnecke (Purpura lapillus, P. haemastoma, Murex-Arten) — an der Sonne (LACAZE-DUTHIERS, *Wagner's Jahresb. d. chem. Technologie* 1860, 488). Eine Absorption von Sauerstoff findet hierbei nicht statt (SCHUNCK, *B.* 12, 1359). Der Farbstoff ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; wenig löslich in siedendem Benzol oder Eisessig, leicht in kochendem Anilin. Die Lösung in Anilin hat einen breiten Absorptionsstreifen zwischen C und D, jene in Vitriolöl einen solchen zwischen D und E (SCH.). Sublimirt in metallglänzenden Krystallen.

29. Pyocyanin. *V.* Im blauen Eiter (FORDOS, *J.* 1860, 596; LÜCKE, *J.* 1863, 658). — *D.* Das Verbandleinen wird mit Wasser, dem einige Tropfen NH_3 zugesetzt sind, digerirt.

die wässrige Lösung mit $CHCl_3$ geschüttelt und Letzterem das Pyocyanin, durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser, entzogen. Die rothe Lösung wird mit $BaCO_3$ gesättigt und die nun wieder blau gewordene Lösung mit $CHCl_3$ geschüttelt. Man lässt das Chloroform an der Luft verdunsten und entfernt aus dem auskrystallisirten Pyocyanin einen gelben Farbstoff durch Aether (FORDOS, *J.* 1863, 657). — Blaue Prismen oder Nadeln, die beim Aufbewahren grün oder gelbgrün werden und dann an Aether einen gelben Farbstoff abgeben. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger in Aether. Wird durch Säuren roth, durch Alkalien wieder blau. Die alkalischen Lösungen werden durch Alaun und Bleizucker gefällt. Reaktion des Pyocyanins: GESSARD, *J. Th.* 1882, 55.

30. Farbstoff der Blumenblätter von **Rosa gallica.** *D.* Die mit Aether erschöpften Blumenblätter werden mit Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt (SENIER, *J.* 1878, 970). — Liefert mit Alkalien krystallisirte, mit den Oxyden der schweren Metalle amorphe Verbindungen. — $Pb_2.C_{21}H_{29}O_{30}$.

31. Rottlerin, Mallotoxin $(C_{11}H_{10}O_3)_3$. *V.* In dem Bandwurmmittel Kamala, das durch Abbürsten der hochrothen Drüschen und Sternhaare von den Früchten der Rottlera tinctoria *Roxb.* (Mallotus Phillipinensis *Müller*) erhalten wird. (Dient in Ostindien zum Färben der Seide) (ANDERSON, *J.* 1855, 669). — *D.* Man extrahirt Kamala und CS_2, behandelt das aus dem CS_2 ausgeschiedene Rottlerin mit Toluol und krystallisirt es, nach einander, aus $CHCl_3$ und Toluol um (PERKIN, *Soc.* 63, 979; JAWEIN, *B.* 20, 182). — Fleischfarbene, flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 191—191,5° (P.); 200—201° (JAWEIN; BARTOLOTTI, *G.* 24 [1] 4). Sehr leicht löslich in Aether, schwer in CS_2 und Eisessig. Bei der Oxydation durch H_2O_2, in alkalischer Lösung, entsteht Benzaldehyd. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen Benzoësäure und Oxalsäure (B., *G.* 24 [2] 480). Beim Auflösen in kalter konc. HNO_3 entstehen Oxalsäure, o- und p-Nitrozimmtsäure, p-Nitrobenzaldehyd und p-Nitrobenzoësäure (P., *Soc.* 67, 230). Beim Schmelzen mit Kali entstehenBenzoësäure und Essigsäure. Beim Erhitzen mit HJ (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 215° entstehen Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{18}$ (?) (B.). Beim Kochen mit Sodalösung scheidet sich das Natriumsalz von Rottleron $C_{29}H_{26}O_6$ (?) aus (P., *Soc.* 67, 237). — $Na.C_{33}H_{29}O_9 + H_2O$ (bei 110°). *D.* Man schüttelt 5 g fein gepulvertes Rottlerin mit 10 g Na_2CO_3, gelöst in 100 ccm Wasser und 75 ccm reinem Holzgeist, filtrirt die Lösung und fällt durch 100 ccm Wasser (PERKIN, *Soc.* 65, 234). — Glänzende, orangebraune Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $K.C_{33}H_{29}O_9 + H_2O$ (bei 110°). — $Ba(C_{33}H_{29}O_9)_2$ (bei 150°). Röthlichbraunes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $Pb(C_{33}H_{29}O_9)_2$ (bei 110°). Orangegelber Niederschlag. — $Ag.C_{33}H_{29}O_9$. Gelber Niederschlag.

Diacetylrottlerin $[C_{15}H_{24}O_5 = C_{11}H_8O_3(C_2H_3O)_2]_3$. Gelbliches Krystallpulver. Schmelzpunkt: 130—135° (PERKIN).

Dibenzoylderivat $[C_{25}H_{18}O_5 = C_{11}H_8O_3(C_7H_5O)_2]_3$. Gelbes Pulver (BARTOLOTTI, *G.* 24 [1] 6). Unlöslich in Ligroïn, sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Phenylhydrazon $[C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_{11}H_{10}O_2.N_2H.C_6H_5]_3$. Gelbes Pulver, sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. (BARTOLOTTI).

Die Kamala enthält aufserdem (PERKIN, *Soc.* 63, 985): 1. ein dunkelrothes **Harz** $C_{12}H_{12}O_3$. Gleicht dem Rottlerin. Schmilzt unter 100°. Sehr leicht löslich in Aether, CS_2 und $CHCl_3$, mäfsig in Holzgeist. Beim Kochen mit HNO_3 entsteht die Säure $C_{13}H_{10}O_9$ (Schmelzp.: 232°).

2. ein **Wachs** $C_{28}H_{54}O_2$ (Schmelzp: 82°).

3. ein hellgelbes **Harz** $C_{13}H_{12}O_4$. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in CS_2. Beim Kochen mit HNO_3 entsteht die Säure $C_{13}H_{10}O_9$.

4. **Isorottlerin** $C_{12}H_{12}O_5$. Wird der Kamala durch Aether entzogen (PERKIN, *Soc.* 63, 988). — Lachsfarbene Tafeln (aus Aether + $CHCl_3$). Schmelzp.: 198—199°. Unlöslich in Benzol, CS_2 und $CHCl_3$, schwer löslich in Aether. Beim Kochen mit konc. HNO_3 entsteht die Säure $C_{13}H_{10}O_9$ (Schmelzp.: 232°).

Nach LEUBE (*J.* 1860, 562) werden aus der Kamala, durch Aether, zwei Harze ausgezogen, die sich durch kalten Alkohol trennen lassen. Das darin leicht lösliche Harz $C_{15}H_{18}O_4$ schmilzt bei 80°, das schwer lösliche Harz $C_8H_{12}O_5$ schmilzt bei 191°. Beide Harze sind spröde, rothgelb und lösen sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe.

32. Rubidin. *V.* In den Wassermelonen, Paradiesäpfeln, rothen Rüben (A. und G. DE NEGRI, *J.* 1879, 904). — Rothe Krystalle, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Die Lösungen zeigen ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Wird durch NH_3 nicht verändert. Wird durch H_2SO_4 oder HNO_3 blau.

33. Santalin, Santalsäure $C_{15}H_{14}O_5$. *V.* Im rothen Santelholze (von Pterocarpus santalinus) (MEIER, *J.* 1847/48, 784; WEYERMANN, HÄFFELY, *A.* 74, 226). — *D.* Man zieht Santelholz mit Aether oder Weingeist aus, verdunstet den Auszug, kocht den Rückstand mit Wasser aus, löst ihn dann in Weingeist und fällt mit alkoholischem Bleiacetat. Der Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht und dann mit etwas Weingeist und verdünnter Schwefelsäure zerlegt (MEIER). — Rothe, mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 104°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether; in jedem Verhältniss löslich in absolutem Alkohol mit blutrother Farbe; löslich in Alkalien mit violetter Farbe. Bildet mit Kalk und Baryt fast unlösliche Verbindungen. — $Ba(C_{15}H_{13}O_5)_2$ (bei 100°). Dunkelvioletter, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der ammoniakalischen Lösung des Santalins mit $BaCl_2$ (W., H.). — $PbO.C_{15}H_{14}O_5$ (bei 100°) (W., H.).

In den wässrigen Auszug des Santelholzes sollen nach MEIER übergehen: Santalid, Santalidid, Santaloid, Santaloidid und in den alkoholischen, aufser dem Santalin, noch Santaloxyd. WEYERMANN und HÄFFELY gelang die Darstellung all' dieser Körper nicht.

FRANCHIMONT (*B.* 12, 14) erhielt das Santalin nach diesem Verfahren nur amorph. In gröfserer Menge war dasselbe im Caliaturholze enthalten. Die Zusammensetzung ergab sich zu $C_{17}H_{16}O_6$. Schmelzp.: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Essigsäure und Resorcin. Beim Erhitzen mit sehr koncentrirter Salzsäure auf 150—180° entweicht (1 Mol.) Methylchlorid, und es entstehen zwei in HCl unlösliche Körper (von denen der eine schwarz und in Alkohol unlöslich ist; der darin lösliche Körper entspricht der Formel $C_8H_{10}O_5$) und ein in der Säure löslicher, krystallisirter Körper. Mit HNO_3 giebt das Santalin $C_{17}H_{16}O_6$: Oxalsäure und eine Nitrosäure. Reduktionsmittel (Zn und HCl, Zinkstaub und Kalilauge) wirken nicht ein. Mit HJ entsteht CH_3J. Eine alkalische Chamäleonlösung liefert Oxalsäure, Essigsäure und Vanillin (?).

Santal $C_8H_6O_3 + {}^1/_2 H_2O$. *D.* Gemahlenes Santelholz wird mit kalihaltigem Wasser ausgekocht, die Lösung mit HCl gefällt, der Niederschlag abgepresst, getrocknet und mit Aether extrahirt. Der Aether zieht anfangs Santal aus und dann einen Körper $C_{14}H_{12}O_4$. Man verdunstet den Aether, setzt zum Rückstand Alkohol und lässt an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (WEIDEL, *Z.* 1870, 83). — Farblose, viereckige Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol u. s. w. Leicht löslich in verd. Kali- oder Natronlauge, schwer in NH_3. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure.

Dibromsantal $C_8H_4Br_2O_3$. Kleine Krystallkörner, in Alkohol schwer löslich (WEIDEL).

Körper $C_{14}H_{12}O_4$. *D.* Siehe Santal (WEIDEL). — Zinnoberrothes Krystallpulver mit grünem Metallglanze. Schwer löslich in heifsem Weingeist, sehr schwer in Aether, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien mit purpurrother Farbe. Die alkalische Lösung giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ violettrothe Niederschläge.

Pterocarpin $C_{20}H_{16}O_6$. *D.* 500 Thle. Santelholz werden mit 500 Thln. gelöschten Kalkes gemengt, mit Wasser angefeuchtet, eingetrocknet und mit Aether ausgezogen. Man verdunstet den Aether, behandelt den Rückstand mit möglichst wenig kochendem Alkohol (von 93 %) und behandelt das aus dem Alkohol sich ausscheidende Pulver mit kaltem CS_2, der Homopterocarpin löst und Pterocarpin ungelöst lässt (CAZENEUVE, HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] 17, 124; vgl. CAZENEUVE, *Bl.* 23, 97). — Monokline (MOREL, *Bl.* 48, 88) Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, bei 152°. Unlöslich in Wasser, Säuren, Alkalien, in kaltem Alkohol und CS_2, wenig löslich in Aether. Für die Lösung von 4,64 g in 100 ccm $CHCl_3$ ist $\alpha j = -211°$. Verhält sich gegen Reagenzien wie Homopterocarpin.

Brompterocarpin $C_{20}H_{15}BrO_6$. *B.* Bei allmählichem Vermischen der Lösungen von (1 Mol.) Pterocarpin und (1 Mol.) Brom in CS_2 (CAZENEUVE, HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] 17, 127). — Feine Nadeln (aus Alkohol + Benzol).

Homopterocarpin $C_{24}H_{24}O_6 = CH_3.C_6H_2(OCH_3)\left\langle\begin{matrix}O.C_6H_2(O.CH_3)(CH_3)\\O.C_6H_2(O.CH_3)(CH_3)\end{matrix}\right\rangle O$ (?). *D.* Siehe Pterocarpin (CAZENEUVE, HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] 17, 115). — Krystalle. Beginnt bei 82° zu schmelzen und ist bei 86° völlig geschmolzen. Unlöslich in Wasser. Wenig löslich

in kaltem Alkohol, löslich in CS_2, $CHCl_3$, Aether und Benzol. Für die Lösung von 4,22 g in 100 ccm $CHCl_3$ ist $\alpha j = -199^0$. Liefert, mit gewöhnlicher Salpetersäure, ein sehr unbeständiges Nitrosoderivat $C_{24}H_{23}(NO)O_6$. Mit rauchender Salpetersäure entstehen Trinitroorcin, ein damit isomerer Körper und Oxalsäure (CAZENEUVE, HUGOUNENQ). HJ spaltet CH_3J ab. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Benzol, Toluol, CH_4, C_2H_4 und CO. Wird von koncentrirter, wässriger Kalilauge bei 200° nicht angegriffen. Beim Schmelzen mit Kali entstehen CO_2 und Phloroglucin.

Bromhomopterocarpin $C_{24}H_{23}BrO_6$. *B.* Aus (5 g) Homopterocarpin, gelöst in $CHCl_3$, und (4 g) Brom, gelöst in $CHCl_3$ (CAZENEUVE, HUGOUNENQ, *A. ch.* [6] 17, 117). — Röthliche, amorphe Masse.

Hexabromhomopterocarpin $C_{24}H_{18}Br_6O_6$. *B.* Aus Homopterocarpin und überschüssigem Brom (CAZENEUVE, HUGOUNENQ). — Tafeln (aus Benzol + Aether).

34. Tetronerythrin. *V.* In der „Rose", d. h. in dem rothen, warzigen Fleck über den Augen des Auer- und Birkhahnes (WURM, *J.* 1872, 842). Sehr verbreitet in den Wirbellosen und bei vielen Fischen (MEREJKOWSKI, *J. Th.* 1881, 371). Wird aus der „Rose" durch $CHCl_3$ ausgezogen. — Löslich in $CHCl_3$, Alkohol, Aether, CS_2. Wird durch Chlorwasser entfärbt; färbt sich mit Vitriolöl indigblau und dann schwarz (WURM, *J.* 1875, 885).

In verschiedenen Schwämmen (namentlich Suberites domuncula, Sub. massa, Sub. lobatus) hat KRUKENBERG (*J. Th.* 1879, 268) einen rothen Farbstoff aufgefunden, der sich ganz wie Tetronerythrin verhält. Er ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Glycerin, Terpentinöl und besonders in Alkohol u. s. w. Diesem rothen Farbstoff scheint ein besonderes Absorptionsspektrum anzugehören.

35. Farbstoff der **Weintrauben** und des (Roth-) Weines (Oenolin). In den verschiedenen Rebensorten sind verschiedene säureartige, zum Theil an Eisenoxydul gebundene Farbstoffe enthalten. Dieselben entstehen durch Oxydation der in den Trauben enthaltenen Gerbstoffe (GAUTIER, *Bl.* 32, 103).

Eigenschaften des Farbstoffes der rothen Trauben: TERREIL, *Bl.* 44, 2. Rothweinfarbstoffe: HEISE, *B.* 22 [2] 823; HUGOUNENQ, *Bl.* [3] 6, 89.

Carignanetraubenfarbstoff (aus Roussillon) $C_{21}H_{20}O_{10}$. *D.* Die ausgepressten rothen Traubenhülsen (von frischen Trauben) werden mit Alkohol (von 85%) ausgezogen, in die alkoholische Lösung Bleizucker eingetragen und der entstandene Niederschlag, nach dem Trocknen bei 60°, mit Aether behandelt, welcher vorher mit Salzsäure gesättigt worden ist. Man filtrirt, wäscht den Rückstand mit Aether und zieht nun das freie Oenolin durch Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird eingedunstet und durch Wasser gefällt (GLÉNARD, *J.* 1858, 476; GAUTIER). — Violettrothes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol mit carminrother Farbe. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin, Essigsäure und Tetrahydroprotokatechusäure $C_7H_{10}O_4$ (resp. Dihydroprotokatechusäure und Protokatechusäure).

Dieselbe Weinsorte enthält einen **blauen Farbstoff** $C_{63}H_{60}N_2O_{30}.Fe$, den man durch partielles Neutralisiren des Weins mit Soda und Fällen mit NaCl als indigblaues Pulver erhalten kann. Das Eisen ist darin als Oxydul enthalten. Durch Behandeln des Farbstoffes mit salzsäurehaltigem Aether erhält man die freie, rothgefärbte Säure.

Der Farbstoff der **Grenachetrauben** (aus Roussillon) $C_{23}H_{22}O_{10}$ ist ein violettrothes Pulver.

Für technische Zwecke lässt sich Oenolin vortheilhaft aus Weinhefe gewinnen, die man mit Kalkmilch versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol und der genau nöthigen Menge Schwefelsäure zerlegt. Der Alkohol hinterlässt, beim Verdampfen, das Oenolin als schwarzes Pulver. Dasselbe wird zum Färben des Weins benutzt (VARENNE, *Bl.* 29, 109).

Ampelochroïnsäure. *B.* Bildet sich in Rebenblättern (von Carignan-Reben), deren Blattstiele vorsichtig zerdrückt oder stramm unterbunden sind (GAUTIER, *Bl.* [3] 7, 825). Die rothgewordenen Blätter werden getrocknet, mit warmem Wasser ausgezogen und die Lösung partiell durch Bleizucker gefällt. Der zunächst entstandene blaue Niederschlag enthält die γ-Ampelochroïnsäure, die folgenden, olivengrünen die α- und β-Säure. Man zerlegt diese Niederschläge durch H_2S, trocknet das Ganze an der Luft bei 50° ein und entfernt, durch alkoholhaltigen Aether, Weinsäure u. s. w. Dann werden, durch Alkohol von 95%, die α- und β-Säuren gelöst, die man durch kaltes Wasser trennt.

1. α-Säure $C_{19}H_{16}O_{10}$ (bei 120°, im Vakuum). Krystallisirt, aus heifsem Wasser, in rubinrothen, mikroskopischen Tafeln. Unlöslich in kaltem Wasser. Ziemlich löslich in

heifsem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, rasch an der Luft. — $Zn.C_{19}H_{14}O_{10}$. Olivengrüner Niederschlag.

2. β-Säure $C_{26}H_{24}O_{15}$ (bei 120°). Rothe Krystalle (aus kaltem Wasser).

3. γ-Säure $C_{17}H_{18}O_{10}$. Rothe, oktaëdrische Krystalle (aus kaltem Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser.

36. Xylindeïn. *V.* Im grünen Holze, das sich unter dem pathologischen Einflusse von Peziza aeruginosa im absterbenden Holze der Buche, Eiche und Birke bildet (ROMMIER, *Z.* 1868, 253; LIEBERMANN, *B.* 7, 1102). — *D.* Man zieht das Holz mit kaltem Phenol aus und fällt die Lösung mit Alkohol oder Aether (L.). — Krystallisirt, aus warmem Phenol, in kleinen, stark kupferglänzenden, blauen, vierseitigen Plättchen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Vitriolöl mit grasgrüner, in Anilin mit dunkelgrüner Farbe. Zusammensetzung: C = 65,5 %; H = 4,7 %; N = 1,0 % (L.).

b. Künstlich dargestellte Farbstoffe. Es sind im Folgenden nur diejenigen Farbstoffe aufgeführt, deren Konstitution noch nicht erforscht ist. Eine Zusammenstellung (mit Literaturnachweis) der künstlich dargestellten Farbstoffe findet sich in: G. SCHULTZ, *Chemie des Steinkohlentheers*, 2. Aufl., Bd. I, 1886; Bd. II, 1887—1890. — G. SCHULTZ, P. JULIUS, *Tabellarische Uebersicht der künstlichen, organischen Farbstoffe*, Berlin 1888. — K. HEUMANN, „*Die Anilinfarben und ihre Fabrikation. Bd. I. Triphenylmethanfarbstoffe*". Braunschweig 1888. — P. FRIEDLÄNDER, „*Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 1877—1887*" u. folg. Berlin 1888. — O. MÜHLHÄUSER, „*Technik der Rosanilinfarbstoffe*", Stuttgart 1889. — LEHNE, *Tabellarische Uebersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe*. Berlin 1893.

Die Bildung von Farbstoffen aus aromatischen Verbindungen knüpft sich an folgende Bedingungen (O. WITT, *B.* 9, 522). 1. Die gleichzeitige Anwesenheit einer farbstoffgebenden (Chromophor) und einer salzbildenden Gruppe. Im Nitrobenzol oder Nitrophenyl ist NO_2 der Chromophor. Bei den Nitroderivaten des Diphenylamins wächst die färbende Kraft mit steigender Zahl von Nitrogruppen. Azobenzol ist wohl gefärbt, aber kein Farbstoff. Dahingegen sind Oxy-, Amino- und besonders Triaminoazobenzol Farbstoffe. — 2. Der Chromophor äufsert seinen farbstofferzeugenden Einfluss mehr in den salzartigen Verbindungen der Farbstoffe, als wenn dieselben in freiem Zustande sich befinden. Nitroanilin und die Nitrophenole sind blassgelb gefärbt, ihre Salze sehr stark (orangeroth) gefärbt; Rosanilin ist farblos, seine Salze intensiv gefärbt. Im Alizarin bildet die $(CO)_2$-Gruppe den Chromophor; das freie Alizarin ist viel weniger gefärbt als seine Salze (Lacke). Erhöhen wir die „salzbildende Kraft" des Alizarins durch Einführung von NO_2, NH_2, OH (Purpurin), so steigt auch das Färbevermögen. — 3. Von zwei im übrigen gleichgebauten Farbstoffen ist derjenige der bessere, dessen „Salze" beständiger sind. Fluoresceïn ist ein unsolider Farbstoff seiner schwach sauren Natur wegen. Durch Eintritt von Brom entsteht der intensive, beständige Farbstoff, das Eosin. — 4. Diejenigen Farbstoffe, welche eine korrespondirende Anzahl von NH_2- oder OH-Gruppen besitzen, sind meist gleich gefärbt, z. B. Trinitrophenol und Trinitranilin, Alizarin und Diaminoanthrachinon, Rosanilin und Rosolsäure. — In der Reihe der Rosanilinfarbstoffe ist die Triphenylmethangruppe die Trägerin des farbstoffbildenden Elementes. Während Rosolsäure und die Phtaleïne gefärbt sind, ist das Oxydibenzophenon farblos (DÖBNER, *B.* 13, 614).

Die Gegenwart einer CH_3-Gruppe in m-Stellung zum NH_2 einer Anilinbase, deren p-Stelle nicht besetzt ist, macht die Base unfähig, mit einer p-methylirten Anilinbase zusammen oxydirt, einen fuchsinartigen Farbstoff zu liefern. Eine p-methylirte Anilinbase ist immer zur Fuchsinbildung geeignet, auch wenn die m-Stellen durch CH_3 vertreten sind. Alle p-methylirten Anilinbasen geben, mit 2 Mol. Anilin, o-Toluidin, 1,2—3 Xylidin zusammenoxydirt, Fuchsine; sie liefern aber keine Fuchsine, wenn man sie mit p-freien oder m-methylirten Anilinbasen (m-Toluidin u. s. w.) zusammen oxydirt (NÖLTING, *B.* 22, 2576).

Von den Oxyanthrachinonen färben diejenigen gebeizte Zeuge, welche zwei Hydroxyle in o-Stellung enthalten (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *A.* 240, 246). Dasselbe thun überhaupt phenolartige Farbstoffe, mit zwei OH in o-Stellung, wie z. B. Nitrobrenzkatechin u. s. w. (KOSTANECKI, *B.* 20, 3148) und o-Nitrosophenole (KOSTANECKI). Daher färbt o-Nitrosophenol, aber p-Nitroso-α-Naphtol nicht.

Wie die Nitrosophenole verhalten sich auch die o-Chinonoxime (KOSTANECKI, *B.* 22, 1349). Phenanthrenchinonoxim $C_{12}H_8\langle^{CO}_{C:N.OH}$ ist daher ein beizenziehender Farbstoff, Anthrochinonoxim aber nicht. o-Chinondioxime (z. B. o-Naphtochinondioxim

$C_{10}H_6(N.OH)_2$, sowie o-Oxyoxime (z. B. Oxy-α-Naphtochinonoxim $C_6H_4\langle{C(N.OH) \atop CO\,.\,CH}\rangle C.OH$) färben gleichfalls gebeizte Zeuge (K., *B.* 22, 1349).

Aus Versuchen über die Absorptionsspektra von Naphtalinderivaten und entsprechenden Tetrahydronaphtalinderivaten folgert ALTHAUSSE (*B.* 22, 634), dass durch die Anlagerung von Wasserstoff die Absorptionsstreifen gegen das Blau hin verschoben werden.

1. Aldehydblau. 1. **Paraaldehydblau** $C_{31}H_{37}N_3O_3Cl_2$. *B.* Bei 24stündigem Stehen von 5 g Pararosanilin mit 55 g konc. HCl, 55 g Wasser und 22 g Aldehyd (oder Paraldehyd) entstehen 2 blaue Farbstoffe (GATTERMANN, WICHMANN, *B.* 22, 228; MILLER, PLÖCHL, *B.* 24, 1703). Man verdünnt mit Wasser auf 1 l und fällt, durch festes Kochsalz, Paraaldehydblau. Gelöst bleibt ein anderer blauer Farbstoff, der, durch Erhitzen mit Schwefelwasserstoffwasser auf 100° und darauf folgendes Versetzen mit SO_2, in Aldehydgrün übergeht. — Dunkelblaue, bronzefarbene Kruste. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Lässt sich durch H_2S und SO_2 nicht in Aldehydgrün überführen. Bei der trocknen Destillation entweicht eine Base $(C_{10}H_9N)_3$, die Flocken bildet.

Aldehydblau $C_{32}H_{39}N_3O_3Cl_2$. *B.* Aus Rosanilin, Paraldehyd und HCl (GATTERMANN, WICHMANN, *B.* 22, 233; LAUTH, *Wagner's Jahresb. d. chem. Technologie* 1861, 533, 1862, 565). — Gleicht dem Paraaldehydblau.

2. Aldehydgrün. *B.* Siehe Paraaldehydblau.

Aldehydgrün $C_{31}H_{35}N_3S_2O_3 = C_{10}H_8N.C(OH)\langle{C_6H_4.NH.CH.S.CH_2.CH(OH).CH_3 \atop C_6H_4.NH.CH.\dot{S}.CH_2.CH(OH).CH_3}$. *B.* Man erhitzt eine Lösung von (8 g) Pararosanilin in einem erkalteten Gemisch aus (22 g) Vitriolöl und (30 g) Wasser mit (40 g) Paraldehyd 3 Stunden lang auf 50°, giefst die Lösung dann in 3 l gesättigtes Schwefelwassersoffwasser und erhitzt auf 90°, fügt darauf (200 g) wässrige SO_2 hinzu und kocht einige Zeit (MILLER, PLÖCHL, *B.* 24, 1711). Die erkaltete Lösung versetzt man mit (300 g) Kochsalz, filtrirt und fällt, aus dem Filtrat, das Aldehydgrün durch Natriumacetat. Den Niederschlag behandelt man mit Alkohol, löst das hierbei Ungelöste wiederholt in verd. Schwefelsäure und fällt die saure Lösung durch NH_3. — Grüner Niederschlag.

Technisches Aldehydgrün $C_{32}H_{35}N_3SO_3 = CH_3.C_3H_2N.C_6H_2(CH_3).C(OH)\langle{C_6H_4. \atop C_6H_4.}$
$N.CH.CH_2.CH(OH).CH_3$
$\cdot\dot{S}$. *B.* Man löst (20 kg) Fuchsin in einem erkalteten Gemisch aus
$N.\dot{C}H.CH_2.CH(OH).CH_3$
(30 kg) Vitriolöl und (10 kg) Wasser und vermischt je 3 kg dieser Lösung vorsichtig mit 4 kg Paraldehyd. Man giefst die Reaktionsmasse in eine siedende verd. Lösung von (2 kg) $Na_2S_2O_3$, kocht einige Zeit und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit (4 kg) Natriumacetat (BUFF, *B.* 24, 1713). — Grüner Niederschlag.

Base $C_{31}H_{33}N_3O_3 = C_{10}H_8N.C(OH)[C_6H_4.N{:}CH.CH_2.CH(OH).CH_3]_2$. *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen auf 50°, unter häufigem Umschütteln von (8 g) Pararosanilin, löst in (22 g) Vitriolöl + (30 g) Wasser, mit (40 g) Paraldehyd (MILLER, PLÖCHL, *B.* 24, 1708). Sobald eine Probe mit Alkohol eine grünblaue Färbung giebt, verdünnt man auf $1^1/_2$ l und versetzt die Lösung mit Kochsalz. Es fällt hierbei Aldehydblau aus. Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit Natriumacetat. Den getrockneten und gewaschenen Niederschlag löst man wiederholt in Alkohol und fällt die Lösung mit Aether. — Grüne Masse.

3. Anilinschwarz $C_{30}H_{25}N_5$ (?). LIGHTFOOT (*J.* 1864, 819) erhielt zuerst Anilinschwarz durch Behandeln von salzsaurem Anilin mit Kaliumchlorat und Kupferchlorid. KÖCHLIN (*J.* 1865, 858) ersetzte das Kupferchlorid durch rothes Blutlaugensalz; PARAF-JAVAL (*J.* 1868, 990) durch Chromdioxyd. Später fand LIGHTFOOT (*J.* 1872, 1076), dass Vanadinsalze noch viel geeigneter zur Darstellung von Anilinschwarz sind, als Kupferchlorid. Aehnlich verhalten sich Cersulfat (KRUIS, *J.* 1874, 1217) und $KMnO_4$ (R. MEYER, *B.* 9, 141). Auch durch Einwirkung von elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff auf Anilinsalze kann Anilinschwarz bereitet werden (COQUILLON, *J.* 1875, 1180; 1876, 1202). Das durch Elektrolyse einer Lösung von salzsaurem Anilin an + Pole abgeschiedene Anilinschwarz ist nach GOPPELSRÖDER (*J.* 1876, 702) $C_{24}H_{21}N_4Cl = (C_6H_5N)_4.HCl$. Dem rohen Produkte werden, durch Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, fremde, farbstoffartige Beimengungen entzogen. Durch Kalilauge erhält man aus dem Salze die freie Base, welche schwarz,

metallglänzend, krystallinisch ist. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol; einsäuerig (vgl. Göppelsröder, *J.* 1877, 1237; Rheineck, *J.* 1872, 1076).

Das durch $KClO_3$ und Kupfersalze u. s. w. aus Anilin erhaltene Anilinschwarz ist augenscheinlich mit dem durch Elektrolyse bereiteten identisch. Die Basis in demselben ist $(C_6H_4N)_x$, verbunden mit wechselnden Mengen Säure. — Nach Al. Müller (*J.* 1871, 1110) erhält man dieses Schwarz durch Erwärmen einer Lösung von 20 g $KClO_3$, 16 g NH_4Cl, 30 g Kupfervitriol und 40 g salzsauren Anilins in 500 ccm Wasser auf 60°. Durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Alkohol wird dem Niederschlag ein brauner Farbstoff entzogen (Nietzki, *B.* 9, 617). Derselbe löst sich in warmem Anilin mit blauer Farbe und wird daraus durch HCl gefällt. Er löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe, und Wasser fällt aus der Lösung das Sulfat in grünen Flocken. Bei 100° getrocknet, entspricht das Anilinschwarz der Formel $(C_6H_5N)_3.HCl$; das im Vakuum getrocknete Salz ist $(C_6H_5N)_5.2HCl$. Trocknet man bei höherer Temperatur (110—160°), so verliert das Anilinschwarz fortwährend HCl (Nietzki, *B.* 11, 1094). Bei längerem Kochen von Anilinschwarz mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen p-Phenylendiamin und p-Diaminophenylamin $NH(C_6H_4.NH_2)_2$ (Nietzki, *B.* 11, 1097).

Diacetylanilinschwarz $C_{34}H_{29}N_5O_2 = C_{30}H_{23}(C_2H_3O)_2N_5$. *B.* Beim Kochen der freien Base des Anilinschwarzes mit Essigsäureanhydrid (Nietzki, *B.* 11, 1096). — Hellgraues Pulver, ganz unlöslich in Anilin und Vitriolöl.

Sulfonsäure des Anilinschwarzes. *D.* Durch Erwärmen von Anilinschwarz mit rauchender Schwefelsäure und Fällen der Lösung mit Wasser (Nietzki, *B.* 9, 690). — Schwarzgrüne Flocken, löslich in Wasser, unlöslich in verd. Schwefelsäure. Löslich in Alkalien. Die Salze sind amorph, schwarz, meist unlöslich.

Phenylanilinschwarz $C_{36}H_{29}N_5 = C_{30}H_{24}(C_6H_5)N_5$. *B.* Bei 5—8tägigem Erhitzen von essigsaurem Anilinschwarz mit 8—10 Thln. Anilin auf 150—160° (Nietzki, *B.* 9, 1168; vgl. *B.* 11, 1096). Sobald eine Probe des Produktes sich ziemlich vollständig in Alkohol löst, wird dasselbe in verdünnte Salzsäure gegossen, der Niederschlag in Alkohol gelöst, mit Natron gefällt und das freie Phenylanilinschwarz wiederholt in Aether gelöst und daraus mit HCl gefällt. — Die freie Base löst sich mit Fuchsinfarbe in Aether; in Vitriolöl mit blauer Farbe. Beim Erhitzen mit H_2SO_4 wird eine Sulfonsäure gebildet. — $C_{36}H_{29}N_5.HCl$. Kleine kupferglänzende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. — $(C_{36}H_{29}N_5.HCl)_2.PtCl_4$. Violetter, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol — $C_{36}H_{29}N_5.HJ$. — Pikrat. $C_{36}H_{29}N_5.C_6H_3(NO_2)_3O$. Undeutlich krystallinisches Pulver. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Toluidinschwarz $(C_7H_7N)_5$. *B.* Ist dem Anilinschwarz beigemengt, wenn dieses aus toluidinhaltigem Anilin bereitet wird. Entsteht bei der Oxydation von o-Toluidin (Nietzki, *B.* 11, 1097). — Blauviolett; etwas löslich in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Anilin. Kann daher, aus der Base des rohen Anilinschwarzes, durch $CHCl_3$ ausgezogen werden. Die Salze sind grün.

Käufliches Anilinschwarz. Bemerkenswerth für die Darstellung dieses Farbstoffes ist, dass zu seiner Darstellung äußerst geringe Mengen von vanadinsauren Salzen genügen (Guyard, *J.* 1876, 1205; Hommey, Gouillon, Witz, *J.* 1876, 1208). 1 Thl. Vanadin genügt für 270 000 Thle. Anilinsalz (Witz, *J.* 1877, 1239, 1241). Nach Grawitz (*Bl.* 32, 456) soll übrigens 0,1 mg $K_2Cr_2O_7$ auch schon genügend sein, um die Lösung von 125 g Anilinsalz in 1 l Wasser schwarz zu färben.

Dem Anilinschwarz kommt die unangenehme Eigenschaft zu, beim Lagern, nachzugrünen. Nach Brandt (*J.* 1875, 1179) wird diese Erscheinung hervorgerufen durch einen Säuregehalt des Farbstoffes. Man erhält ein nicht nachgrünendes Schwarz, wenn der Farbstoff noch mit $K_2Cr_2O_2$ behandelt wird (vgl. Köchlin, *J.* 1877, 1240). Der Farbstoff nimmt hierbei CrO_3 auf und wandelt sich dadurch in das Chromat der Anilinschwarzbase um (Nietzki, *B.* 11, 1101).

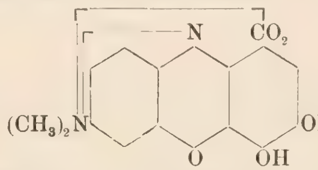
Ein in Wasser lösliches Anilinschwarz bildet sich beim Erhitzen von 175 Thln. Nitrobenzol, 175 Thln. Anilin, 200 Thln. Salzsäure, 16 Thln. Eisenfeile und 2 Thln. fein zertheiltem Kupfer auf 200° (Coupier, *J.* 1868, 990). Der Farbstoff löst sich in Alkohol und Säuren und ist daher verschieden von Lightfoot's (unlöslichem) Anilinschwarz. — Darstellung einer unzerstörbaren Anilinschwarztinte: Reimann, *J.* 1870, 1263.

4. Cyanamin

4. Cyanamin $C_{26}H_{26}N_4O_2 = (CH_3)_2.N.C_6H_3\left\langle\begin{matrix} O[2] \\ NH \\ [1] \end{matrix}\right\rangle \underset{[4]}{C_{10}H_5}.\underset{[1]}{NH}.C_6H_4.\underset{[4]}{N(CH_3)_2}$ (?). *B.* Man erhitzt (56 g) β-Naphtol mit (74 g) Nitrosodimethylanilinhydrochlorid und (160 ccm) Alkohol

bis zum Aufhören der Reaktion, fügt eine Lösung von (40 g) KOH in (240 ccm) Alkohol hinzu und erhitzt $1-1^1/_2$ Stunden lang. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn erst mit Alkohol, dann mit Wasser, kocht ihn dann mit Alkohol, filtrirt und löst den Rückstand in verd. Salzsäure. Die filtrirte saure Lösung fällt man, in der Siedehitze, mit Ammoniak (WITT, *B.* 23, 2249). — Sehr feine, schwarzbraune Blättchen (aus $CHCl_3$). Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, mit violettrother Farbe, schwerer in siedendem Xylol, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in konc. Säuren mit bräunlicher Orangefarbe, in verd. Säuren mit blauer Farbe. — $C_{26}H_{25}ClN_4O.HCl$ (?). Grüne, metallglänzende Täfelchen oder Prismen. Leicht löslich in Wasser.

5. Violettblauer Farbstoff aus **Dimethylanilin** und **Chloranil.** *B.* Beim Erwärmen von 2 Thln. Dimethylanilin mit 1 Thl. rohem Chloranil auf 60—70° (MEISTER, LUCIUS und BRÜNING, *B.* 13, 212, 2100). Entsteht auch bei der Einwirkung von Trichlorchinon oder Dichlornaphtochinon auf Dimethylanilin (WICHELHAUS, *B.* 14, 1952; vgl. GREIFF, *B.* 12, 1610). — Liefert, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, die Base $C_{16}H_{20}N_2$.

6. Gallocyanin $C_{15}H_{12}N_2O_5$ =  . *B.* Das Hydrochlorid $C_{15}H_{13}N_2O_5Cl$ entsteht beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Gallussäure mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1740). $3N(CH_3)_2.C_6H_4.NO + 2C_7H_6O_5 = 2C_{15}H_{12}N_2O_5 + N(CH_3)_2.C_6H_4.NH_2 + 3H_2O$. — Grünglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien und in Soda. Liefert mit Anilin das Anilid $C_{20}H_{17}N_3O_3$. Färbt (mit Chromoxyd gebeizte) Zeuge violett. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. — Verbindungen mit Säuren werden durch Wasser zerlegt.

Methylester, Prune $C_{16}H_{14}N_2O_5 = C_{15}H_{11}N_2O_5.CH_3$. *B.* Aus Gallussäuremethylester und salzsaurem Nitrosodimethylanilin (NIETZKI, OTTO). — Bildet mit Säuren beständige Salze. Liefert, mit Anilin, die Verbindung $C_{16}H_{14}N_2O_5 + C_6H_7N$. — $C_{16}H_{14}N_2O_5.HCl$. Krystalle.

Diacetylderivat $C_{20}H_{18}N_2O_7 = C_{16}H_{12}N_2O_5(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus dem Methylester mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, OTTO). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol).

Anilid $C_{20}H_{17}N_3O_3 = (CH_3)_2.C_6H_2\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6H(NH.C_6H_5)(OH)O$ (?). *B.* Beim Kochen von Gallocyanin mit Anilin (NIETZKI, OTTO, *B.* 21, 1741; NIETZKI, ROSSI, *B.* 25, 2995). — Lange, grünglänzende Nadeln. Wird von Alkalien in Anilin und Gallocyanin zerlegt. Verbindet sich mit Säuren.

Bromgallocyaninhydrochlorid $C_{15}H_{12}ClBrN_2O_5 = ClN(CH_3)_2.C_6H_3\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6Br(OH)_2.CO_2H$. *B.* Bei 24stündigem Kochen von 32 g Dibromgallussäure mit 18 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin und 500 ccm Methylalkohol (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 15, 404). — Blau, amorph. Löslich in Wasser, leicht in Holzgeist.

Methylester $C_{16}H_{14}ClBrN_2O_5 = C_{15}H_{11}ClBrN_2O_5.CH_3$. *B.* Aus Dibromgallussäuremethylester und salzsaurem Nitrosodimethylanilin (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 15, 406). — Violett.

Anilid $C_{21}H_{17}ClBrN_3O_4 = Cl.N(CH_3)_2.C_6H_3\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6Br(OH)_2.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Dibromgallussäureanilid und salzsaurem Nitrosodimethylanilin (B.). — Violettes Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

Verbindung $C_{21}H_{17}ClN_3SO_7Na = ClN(CH_3)_2.C_6H_3\langle{}^{N}_{O}\rangle C(OH)_2(SO_3.Na).CO.NH.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Gallussäureanilid mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Alkohol und Erhitzen der gebildeten Verbindung (5 Thle.) mit 20 Thln. Alkohol und 20 Thln. einer $NaHSO_3$-Lösung (von 40%) (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 11, 86). — Hellgrüne Krystalle.

7. Mauvanilin $C_{19}H_{17}N_3 + {}^1/_2H_2O$. *B.* Bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin mit etwas Toluidin. Ist daher ein Nebenprodukt der Darstellung von Rosanilin (DE LAIRE,

GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1867, 236). $2C_6H_7N + C_7H_9N + O_3 = C_{19}H_{17}N_3 + 3H_2O$. — Hellbraune Krystalle. Verliert das Krystallwasser erst oberhalb 120—130° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die Salze krystallisiren und sind metallgrünglänzend. Sie lösen sich etwas in kaltem Wasser. Sie färben Seide und Wolle malvenroth.

Triäthylmauvanilin $C_{25}H_{29}N_3 = C_{19}H_{14}(C_2H_5)_3N_3$. Weifs, krystallinisch. Löslich in Alkohol und Aether. Die Salze färben Seide und Wolle blauviolett.

Triphenylmauvanilin $C_{37}H_{29}N_3 = C_{19}H_{14}(C_6H_5)_3N_3$. *D.* Aus Mauvanilin und Anilin (D., G., CH.). — Gelblichweifs, krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind blaue Farbstoffe.

8. Mauveïn, Mauve, Anilinpurpur $C_{27}H_{24}N_4$. War der erste (PERKIN, 1856) technisch dargestellte Anilinfarbstoff. Entsteht beim Vermischen der Lösungen von Anilinsulfat und $K_2Cr_2O_7$ (PERKIN, *J.* 1859, 756). Man sammelt den Niederschlag nach 10 bis 12 Stunden, digerirt ihn wiederholt mit Benzol und löst ihn dann in Holzgeist. — Auch durch Behandeln von Anilinsalzen mit anderen Oxydationsmitteln entsteht Mauveïn, z. B. mit $KMnO_4$ (WILLIAMS, *J.* 1859, 759), mit PbO_2 und Schwefelsäure (PRICE, *J.* 1859, 759) u. s. w. Die bekannte Violettfärbung des Anilins durch Chlorkalklösung beruht auf der Bildung von Mauveïn. — Das käufliche Mauveïn wird durch Oxydation eines Gemenges von Anilin mit viel (p-?)Toluidin bereitet (PERKIN, *J.* 1863, 420; *Soc.* 35, 717). — Das freie Mauveïn ist ein glänzend schwarzes Krystallpulver, das sich in Alkohol mit violetter, durch Säuren purpurroth werdender Farbe löst. Unlöslich in Aether. Treibt Ammoniak aus. Verbindet sich mit 1 und 2 Mol. einer einbasischen Säure. Die zweifachsauren Salze sind blau, sehr unbeständig und geben, schon an Alkohol, die Hälfte der Säure ab. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht, ohne gleichzeitige Ammoniakentwickelung, ein blauer Farbstoff; wie es scheint entsteht derselbe auch beim Erhitzen von Mauveïn für sich. Löst sich, beim Erwärmen, in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure, deren Salze violettblau sind. — $C_{27}H_{24}N_4.HCl$. Kleine, metallgrünglänzende Prismen (aus Alkohol). — $(A.HCl)_2.PtCl_4(A = C_{27}H_{24}N_4)$. Grofse, goldfarbene Krystalle, schwer löslich in Alkohol. — A.2HCl. Blaue, kupferglänzende Krystalle. — $A.2HCl.PtCl_4$. Dunkelblauer Niederschlag; wird durch Wasser zersetzt. — $A.HCl.AuCl_3$. Krystallinisches Pulver. — A.HBr. Schwerer löslich als das salzsaure Salz. — A.HJ. Grünglänzende Prismen; noch schwerer löslich. — Das **Sulfat** ist schwer löslich in Alkohol. — **Acetat** $A.C_2H_4O_2$. Krystalle. — **Carbonat** $A.H_2CO_3$. Metallgrüne Prismen; verliert beim Trocknen CO_2.

Aethylmauveïn, Dahlia $C_{29}H_{28}N_4 = C_{27}H_{23}(C_2H_5)N_4$. *D.* Man erhitzt Mauveïn mit Aethyljodid und Alkohol, filtrirt, verdunstet das Filtrat und versetzt den Rückstand mit Alkohol und Natron. Man fällt den Farbstoff durch Wasser, wäscht ihn mit kaltem Wasser und löst ihn dann in heifsem. Die Lösung fällt man mit Kochsalz und krystallisirt den Niederschlag des salzsauren Salzes aus heifsem Wasser um (PERKIN, *Soc.* 35, 721). — $C_{29}H_{28}N_4.HCl$. Rothbraunes Krystallpulver. Mäfsig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol mit hellpurpurrother Farbe; löslich in koncentrirter Salzsäure mit blauer Farbe. — $(C_{29}H_{28}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgrünglänzender Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{29}H_{28}N_4.HJ.J_2$. Wird zuweilen direkt bei der Einwirkung von C_2H_5J auf Mauveïn erhalten. — Goldgrünglänzende Krystalle.

9. Nigrosin. Mit diesem Namen werden blaue oder schwarze Farbstoffe bezeichnet, die bei der Oxydation von Anilin entstehen. Zu ihrer Darsellung werden (nach WOLFF, *J.* 1879, 1161) 22 Thle. reines salzsaures Anilin mit 10 Thln. syrupförmiger Arsensäure (70% trockene Säure enthaltend) 4—5 Stunden lang auf 190° und dann auf 220—240° erhitzt. Das unangegriffene Anilin destillirt man, nach dem Zusatz von Natronlauge, ab, löst die rückständige Base in kochender Salzsäure und fällt die Lösung mit NaCl.

Das Nigrosin $C_{36}H_{27}N_3$ aus reinem Anilin ist tiefblauschwarz, jenes aus toluidinhaltigem Anilin schwarz. Die Lösungen des Nigrosins in säurehaltigem Wasser besitzen eine starke, blutrothe Fluorescenz. Sie lösen sich ziemlich in Alkalien, leicht in Benzol und Petroleum und werden durch Reduktionsmittel entfärbt. — $C_{36}H_{27}N_3.HCl$.

10. Phenolfarbstoffe. 1. **Phenocyanin, Phenolblau** C_6H_5NO oder $C_6H_7NO_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Sauerstoff (Luft) auf ein Gemenge von Phenol und NH_3 (PHIPSON, *B.* 6, 823). — Dunkelblaue, kupferglänzende Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und NH_3. Wird durch Säuren roth gefärbt.

2. α-**Phenoldichroïn** $C_{18}H_{15}NO_3 = OH.C_6H_4.N(O.C_6H_5)_2$ (?). *B.* Beim Behandeln von Phenol mit salpetrigsäurehaltigem Vitriolöl (LIEBERMANN, *B.* 7, 247). $3C_6H_6O + HNO_2$

$= C_{18}H_{15}NO_3 + H_2O$. Beim Versetzen einer Lösung von p-Nitrosophenol in Phenol mit Vitriolöl (BAEYER, CARO, *B.* 7, 966). Man fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Aether. Hierbei löst sich α-Phenoldichroïn, und es hinterbleibt Phenoloxychroïn (KRÄMER, *B.* 17, 1877). — Braunes Pulver. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit königsblauer Farbe (LIEBERMANN, *B.* 7, 1069).

Acetylderivat $C_{20}H_{17}NO_4 = C_{18}H_{14}NO_3.C_2H_3O$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf 140° von 1 Thl. Phenoldichroïn mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. Natriumacetat (BRUNNER, CHUIT, *B.* 21, 250). — Braune, amorphe Masse. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton.

3. **Phenoloxychroïn** $C_{18}H_{15}NO_4 + H_2O = OH.C_6H_4.NO(OC_6H_5)_2 + H_2O$ (?). *B.* Siehe α-Phenoldichroïn (KRÄMER, *B.* 17, 1878). — Schwarz. Löst sich in Vitriolöl mit grüner, in Alkalien mit brauner Farbe.

Acetylderivat $C_{20}H_{17}NO_5 = C_{18}H_{14}NO_4.C_2H_3O$. Gleicht dem Acetylderivat des α-Phenoldichroïns (BRUNNER, CHUIT, *B.* 21, 251).

11. Thymolfarbstoff s. Bd. II, S. 774.

12. Xylidinroth. Reines Xylidin, sowie ein Gemenge von Xylidin und Toluidin, liefern, bei der Oxydation, keinen rothen Farbstoff. Wohl aber entsteht ein solcher bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin und Xylidin (HOFMANN, *B.* 2, 378).

XVI. Gerbstoffe.

(Vgl. Glykoside S. 585.)

WIESNER, *Rohstoffe des Pflanzenreichs;* H. TRIMBLE, *The Tannins*, Philadelphia, 1894.

Es werden gegenwärtig unter der Bezeichnung Gerbstoffe eine Reihe verschiedenartiger Körper zusammengefasst, denen eigentlich nur die Eigenschaft gemeinsam zukommt, mit Eisenchlorid eine blaue oder grüne Färbung zu erzeugen. Diese Verbindungen haben meist einen zusammenziehenden Geschmack, werden von Leimlösung gefällt, reduciren die Lösungen der edlen Metalle, absorbiren, in Gegenwart von Alkalien, Sauerstoff und bräunen sich dabei. Sehr häufig schlagen sie sich auf der frischen thierischen Haut nieder, aber nicht immer wird hierbei eine Gerbung bewirkt, d. h. der Haut die Fähigkeit zu faulen benommen und zu dem geschmeidigen „Leder“ auszutrocknen. So ist z. B. die *Gerbsäure* der Galläpfel — das Tannin — ganz ungeeignet zur Lederfabrikation.

Die „Gerbstoffe“ sind sehr verbreitet im Pflanzenreiche, besonders die eisengrünenden. Man findet sie namentlich in den jungen Pflanzenzellen, in Blüthen und unreifen Früchten. (Beim Zerschneiden von Aepfeln mit einem eisernen Messer wird das Eisen gebläut).

WAGNER (*Fr.* 5, 1) unterscheidet pathologischen und physiologischen Gerbstoff. Die pathologischen Gerbstoffe sind häufig Glykoside, sie werden zwar durch Leim gefällt, bewirken aber keine Gerbung. Sie liefern, bei der Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure, Gallussäure und dann auch, bei der trockenen Destillation, Pyrogallol. Die physiologischen Gerbstoffe sind die allein Leder erzeugenden. Sie liefern, bei der trockenen Destillation, Brenzkatechin. Nach WATTS (*B.* 10, 1764) werden die pathologischen Gerbstoffe durch Eisenchlorid gebläut, die physiologischen aber dadurch grün gefärbt.

Die Gerbstoffe sind meist saurer Natur. Wenn man aber bedenkt, dass Eisenchlorid nicht blos mit Säuren (Salicylsäure, Gallussäure . .), sondern auch mit Phenolen, Alkoholen, Aldehyden u. s. w. Färbungen erzeugt, so ist wohl anzunehmen, dass die jetzt als Gerbstoffe bezeichneten Körper den verschiedensten Körperklassen der organischen Chemie angehören.

Quantitative Bestimmung der Gerbstoffe. Von den zahlreichen, zur Prüfung von Gerbstoffen vorgeschlagnen Methoden sind jene von HAMMER (*J. pr.* 81, 159) und von LÖWENTHAL (*Fr.* 16, 33) wesentlich in Gebrauch. Nach dem Verfahren von HAMMER bestimmt man das specifische Gewicht der Gerbstofflösung, entfernt dann, durch gepulverte, thierische Haut (Blösse) (4 Thle. auf 1 Thl. Gerbstoff) (Hautfilter: SCHREINER, *F.* 28, 718; Bereitung des Hautpulvers: HINSDALE, *Fr.* 31, 93) den Gerbstoff, und bestimmt abermals das specifische Gewicht der filtrirten Lösung. Die Abnahme des specifischen Gewichts ist proportional dem Gerbstoffgehalte (vgl. MUNTZ, RAMSPACHER, *Fr.* 13,

462). VILLON (*Bl.* 47, 97) verfährt ähnlich, nur fällt er den Gerbstoff durch eine mit Natriumacetat versetzte Bleizuckerlösung. Der Gerbstoffgehalt wird dann vermittelst einer besonderen Formel und Tabellen berechnet. Bemerkungen über die Benutzung des Hautpulvers: WEISS, *Fr.* 35, 602; CERYCH, *Fr.* 35, 603.

Das Verfahren von LÖWENTHAL beruht auf der Oxydirbarkeit der Gerbstoffe durch Chamäleonlösung. Die Oxydation verläuft aber nur dann gleichmäſsig, wenn gleichzeitig ein anderer oxydirbarer Körper — Indigo — vorhanden ist. Man titrirt den wässrigen Auszug des Gerbmaterials mit $KMnO_4$, fällt dann einen anderen Theil des Auszuges durch Leim (oder thierische Haut) und titrirt in der filtrirten Flüssigkeit abermals mit $KMnO_4$. Dadurch erfährt man, wie viel Chamäleonlösung zur Oxydation der Beimengungen erforderlich ist. Die Methode erfordert folgende Lösungen:

Chamäleonlösung. 1 g Salz im Liter (KATHREINER, *Fr.* 18, 113). — Lösung von Indigokarmin in Wasser. Von der filtrirten Lösung sollen 20 ccm durch 10 ccm Chamäleonlösung oxydirt werden. — Leimlösung. 75 g hellster Leim werden über Nacht in kaltem Wasser eingeweicht, dann das Wasser abgegossen, der Leim im Wasserbade geschmolzen und mit reinem Kochsalz gesättigt. Man verdünnt hierauf mit gesättigter Salzlösung auf 3 l und filtrirt.

Von der zu titrirenden Menge Gerbstoffauszug wird so viel genommen, dass man 0,06—0,08 g $KMnO_4$ zur Titrirung bedarf. Einfluss der Koncentration der Gerbstofflösung: *Fr.* 31, 94. Der Chamäleonverbrauch entspreche 1,8—2 g Gerbstoff pro Liter. (Hat man Sumach zu analysiren, so koche man 10 g davon wiederholt mit Wasser aus, bringe die Auszüge auf 2 l und wende 100 ccm = 0,5 g Sumach an.) Die gerbstoffhaltigen Auszüge sind in Gefäſse zu gieſsen, welche einige Tropfen Eisessig oder reine Phosphorsäure enthalten. Dies geschieht, um das Schimmeln der Auszüge zu vermeiden.

Um absolute Zahlen, oder wenigstens vergleichbare Resultate, zu erhalten, darf man den Titer der Chamäleonlösung nicht auf einen Gerbstoff stellen (z. B. Galläpfel), wenn man einen anderen (z. B. Sumach) bestimmen will, sondern man wählt die beste Handelswaare als Einheit und vergleicht Sumach mit Sumach u. s. w. Es wird zunächst der Wirkungswerth des Chamäleons festgestellt und dazu 20 ccm Indigolösung mit 1 l Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann mit $KMnO_4$ titrirt, bis alle grünliche Färbung (am besten auf weiſser Unterlage wahrnehmbar) verschwunden ist. Dann wiederholt man den Versuch, nachdem man dem Gemisch von Indigo und Wasser zuvor 20 ccm der Gerbstofflösung zugesetzt hat. (Letzteres wird bereitet durch Auskochen von 10 g Sumach, Galläpfel oder 25 g Eichenrinde mit Wasser und Verdünnen des Auszuges auf 2 l.) Endlich werden 100 ccm Gerbstofflösung mit 100 ccm Leim und hierauf mit 50 ccm Wasser, welche 5 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) oder 2—2,5 g H_2SO_4 enthalten, versetzt. Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt und verwendet 50 ccm des Filtrates zur Titration, indem wiederum 20 ccm Indigolösung und 1 l Wasser vorher zugesetzt werden. Die Differenz zwischen der ersten und zweiten Bestimmung giebt an, wie viel Chamäleonlösung zur Oxydation fremder Stoffe verbraucht worden ist. Ein kleiner Fehler (etwa 0,4 ccm Chamäleonlösung entsprechend) rührt davon her, dass die Leimlösung ebenfalls durch $KMnO_4$ oxydirbare Stoffe enthält. (Vgl. KATHREINER, *Fr.* 18, 114.) Weil das Leimtannat nicht völlig unlöslich ist, bedarf es einer Korrektion, oder man fällt besser den Gerbstoff durch Osseïn (SIMAND, *Fr.* 22, 595). SCHRÖDER (*Fr.* 25, 121) beschreibt augenblicklich eine Modifikation des LÖWENTHAL'schen Verfahrens. 56 Thle. Eisen reduciren ebensoviel Chamäleon wie 63 Thle. Oxalsäure oder 34,25 Thle. Tannin (COUNCLER, SCHRÖDER, *B.* 15, 1373). Ein Fehler wird bei der Fällung der Gerbstoffe durch Haut dadurch gemacht, dass auch Gallussäure theilweise durch Hautpulver gefällt wird. Statt den Gerbstoff zu titriren, empfiehlt WEISS (*Fr.* 28, 109), den Abdampfungsrückstand des Gerbstoffextraktes, vor und nach dem Behandeln mit Hautpulver, zu wägen. Extraktion der Gerbstoffmaterialien für die Analyse: SCHRÖDER, BARTEL, *Fr.* 35, 604.

Verfahren von GANTTER: *Fr.* 29, 463; Bermerkungen dazu: SCHRÖDER, PÄSSLER, *Fr.* 29, 698.

Andere Methoden der Gerbstoffbestimmung: *Fr.* 24, 271; Kolorimetrische Bestimmung (mit $FeCl_3$): JEAN, *Bl.* 44, 183). Verfahren von GAWALOWSKY, *Fr.* 32, 618; PROCTER, *Fr.* 32, 619. Nach SISLEY (*Bl.* [3] 9, 764) fällt man das Tannin durch eine ammoniakalische Lösung von Zinkacetat, löst den mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschenen Niederschlag in verd. H_2SO_4 und titrirt die Lösung (nach LÖWENTHAL) mit $KMnO_4$ (+ Indigokarmin).

I. Gerbstoffe der **Acacien.** Als Bablah werden die Hülsenfrüchte verschiedener Acaciaarten bezeichnet, besonders von A. arabica (ostindisches Bablah) und A. nilotica

(egyptisches Bablah). Die Früchte sind sehr gerbstoffreich und werden zum Gerben und zum Schwarzfärben benutzt. — Hält 19 % Gerbstoff (WAGNER. *Fr.* 5, 10).

2. Birkenrinde (Betula alba). Hält indifferentes Betulin und eisengrünenden Gerbstoff. Zum Gerben eignet sich nur die innere Rinde. Zur Darstellung von Birkentheer (für die Juchtenfabrikation) benutzt man nur die weifse, betulinreiche Aufsenrinde. — Bestandtheile: STÄHELIN, HOFSTETTER, *A.* 51, 78.

3. Callutansäure $C_{14}H_{14}O_9$ in Calluna vulgaris. S. Bd. II, S. 2090.

4. Chinagerbsäure s. Glykoside S. 585.

5. Chinovagerbsäure s. Glykoside s. S. 586.

6. Dividivi. Mit diesem Namen bezeichnet man die in Südamerika und Westindien einheimischen Früchte von Caesalpina coriaria *Willd.* Das Parenchym derselben hält 19 % Gerbstoff (WAGNER). Die Früchte werden zum Gerben und Schwarzfärben benutzt. Sie enthalten Gallussäure (STENHOUSE, *A.* 45, 16 und Ellagengerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$ (LÖWE, *Fr.* 14, 40).

7. Der Gerbstoff des **Erlenholzes** ist ein Glykosid (s. S. 590).

8. Fichtenrinde (von Abies excelsa *Lam.* in Europa, von A. alba *Mill.* und A. canadensis *Mich.* in Nordamerika) hält 7,3 % Gerbstoff (WAGNER).

Fichtengerbsäure $C_{21}H_{20}O_{10}$. Beim Behandeln des Acetylderivates der Fichtengerbsäure mit Natriumamalgam (in alkalischer Lösung) entsteht **Homohydroquercinsäure** $C_{16}H_{18}O_6$ (BÖTTINGER, *A.* 263, 122).

Bromderivat $C_{21}H_{14}Br_6O_{10}$. *B.* Beim Versetzen eines kalt bereiteten wässrigen Auszuges der Fichtenrinde mit Brom (BÖTTINGER, *B.* 17, 1127). — Leicht löslich in verdünnten Alkalien, Alkohol, Eisessig und Essigäther. Verliert, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 109°, CO_2 und CH_3Cl. Liefert mit Essigsäureanhydrid das **Acetylderivat** $C_{21}H_8Br_5(C_2H_3O)_5O_{10}$.

Fichtenroth $C_{42}H_{34}O_{17}$. *B.* Beim Kochen eines wässrigen Auszuges der Fichtenrinde mit Salzsäure (BÖTTINGER, *B.* 17, 1128). Man reinigt den erhaltenen Niederschlag durch Behandeln mit Alkohol und Aether. — Braun. Unlöslich in Alkohol. Liefert mit Essigsäureanhydrid die Derivate $C_{42}H_{26}(C_2H_3O)_6O_{16}$ und $C_{42}H_{27}(C_2H_3O)_7O_{17}$. Mit Brom entsteht das Derivat $C_{42}H_{24}Br_{10}O_{17}$.

9. Filixgerbsäure ist ein Glykosid (s. S. 590).

10. Fraxinusgerbsäure $C_{26}H_{32}O_{14}$. *V.* In den Blättern von Fraxinus excelsior *L.* (GINTL, REINITZER, *M.* 3, 745). — *D.* Der wässrige Auszug der Blätter wird mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag einige Male mit heifser Essigsäure (von 10 %) behandelt, wobei das meiste mitgefällte äpfelsaure Blei ungelöst bleibt. Die essigsaure Lösung fällt man fraktionnirt mit NH_3 und entfernt die letzten, fast farblosen Niederschläge. Die ersten, stark gefärbten, Niederschläge reinigt man durch Behandeln mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Essigsäure und Fällen der Lösung mit NH_3. Die Bleiniederschläge werden dann durch H_2S zerlegt, die Lösung im Vakuum verdunstet und der Rückstand in, mit CO_2 gefüllten, Kolben mit absolutem Alkohol ausgezogen. Man verdunset die Alkohollösung im Kohlensäurestrome, löst den Rückstand in Wasser und verdunstet die wässrige Lösung im Vakuum. — Gelbbraune, glänzende, amorphe Masse, die zerrieben ein goldgelbes, zerfliefsliches Pulver bildet. Löslich in Wasser und daraus durch HCl, H_2SO_4 oder NaCl fällbar. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und absolutem Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt, unter gleichzeitiger Fällung; auf Zusatz von ätzenden oder kohlensauren Alkalien wird die Färbung blutroth. Wird nicht gefällt durch Brechweinstein, liefert aber mit Bleizucker einen goldgelben Niederschlag, der sich an der Luft rasch oxydirt. Reducirt in der Wärme FEHLING'sche Lösung. Geht bei 100° in ein in kaltem Wasser fast unlösliches **Anhydrid** $C_{26}H_{30}O_{13}$ über. Wird, durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 oder mit Baryt, zersetz,t ohne dass eine Zuckerart abgeschieden wird. Entwickelt, beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure, Chinon. Bei wiederholtem

Abdampfen einer neutralen oder sehr schwach alkoholischen Lösung entsteht u. a. eine Verbindung $C_{63}H_{72}O_{27}$.

Acetylderivat $C_{26}H_{28}(C_2H_3O)_4O_{14}$. *D.* Durch Erwärmen von Fraxinusgerbsäure mit Essigsäureanhydrid auf 100° (GINTL, REINITZER, *M.* 3, 752). — Gelblichweifse, amorphe Masse. Schmilzt wenig oberhalb 100°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Benzoylderivat $C_{26}H_{28}(C_7H_5O)_4O_{14}$. *D.* Aus der Gerbsäure und Benzoësäureanhydrid (G., R.). — Hellbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol.

Tribromfraxinusgerbsäure $C_{26}H_{29}Br_3O_{14}$. **Acetylderivat** $C_{26}H_{25}Br_3(C_2H_3O)_4O_{14} + 2H_2O$. *D.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Fraxinusgerbsäure in Essigsäureanhydrid (G., R.). — Hell orangerothes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol.

Verbindung $C_{63}H_{72}O_{27}$. *B.* Entsteht bei wiederholtem Abdampfen einer neutralen oder sehr schwach alkalischen Lösung der Fraxinusgerbsäure an der Luft (GINTL, REINITZER). — Braunes Pulver, unlöslich in Wasser, Aether und Benzol; löslich in starkem Alkohol, Eisessig, Essigäther und in Alkalien. Verhält sich gegen Eisenchlorid und FEHLING'she Lösung wie Fraxinusgerbsäure.

Benzoylderivat $C_{63}H_{66}(C_7H_5O)_6O_{27}$. Hellbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in $CHCl_3$.

Verbindung $C_{26}H_{32}O_{16}$. *V.* In den Blättern von Fraxinus excelsior (GINTL, REINITZER). Wird neben der Fraxinusgerbsäure ausgezogen und bleibt beim Auflösen dieser Säure in absolutem Alkohol zurück. — Glänzende, braunschwarze Masse. Leicht löslich in Wasser zu einer gelbbraunen, neutral reagirenden Lösung. Wird, aus der wässrigen Lösung, durch NaCl und Mineralsäuren gefällt. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und in Alkohol von 92—93 %. Sehr wenig löslich in Essigsäureester. Geht bei 100° in die Verbindung $C_{26}H_{30}O_{15}$ über. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Giebt mit Bleizucker einen braungrünen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine schmutzig braungrüne Fällung, welche durch Alkalien blutroth wird.

11. Die **Galläpfel** entstehen durch den Stich der Weibchen der Gallwespe (Cynips gallae tinctoriae *Oliv.*), welche in die Rinde von jungen Zweigen von Eichen u. s. w. ein Ei legen. Es entsteht hierdurch eine Anschwellung, in welcher das junge Insekt sich völlig entwickelt, alsdann die Anschwellung („Galle") durchbohrt und entschlüpft. Die nicht durchbohrten Gallen sind die gerbstoffreichsten. Am gesuchtesten sind die kleinasiatischen Galläpfel, welche sich auf Quercus infectoria *Oliv.* bilden. Die mitteleuropäischen Galläpfel werden durch den Stich von Cynips Kollari *Hart.* auf Quercus sessiliflora, Q. pubescens erzeugt. Die grofsen ungarischen Galläpfel werden von Cynips hungarica *Hart.* auf Quercus pedunculata *Ehrh.* gebildet. Die sehr gerbstoffreichen chinesischen Galläpfel entstehen an den Blättern und Blattstiehlen von Rhus semialata *Mur.* (?) durch den Stich einer Blattlaus Aphis chinensis *Doubl.*

12. Gambir (Terra japonica) wird durch Auskochen der jungen Triebe und Blätter von Uncaria Gambir *Roxburgh* (auf den holländischen Inseln der Riouw-Lingga-Gruppe) dargestellt. Findet die gleiche Verwendung wie Katechu. — Nach GAUTIER (*Bl.* 30, 567) erhält Gambir drei durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennbare Katechine, die in mikroskopischen Nadeln krystallisiren.

a-Katechin $C_{40}H_{38}O_{18} + 2H_2O$ ist in gröfster Menge vorhanden (12 %); Schmelzp.: 204—205°. 100 Thle. Wasser lösen bei 50° 9,9 Thle.

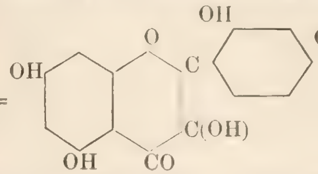
b-Katechin $C_{42}H_{38}O_{16} + H_2O$. Schmelzp.: 176—177°. Ist zu 2 % im Gambir enthalten.

c-Katechin $C_{40}H_{28}O_{16} + H_2O$. Schmelzp.: 163°. 100 Thle. Wasser von 50° lösen 5,3 Thle. Gehalt: 6,5 % vom Gambir.

13. Gelbholz. a. Echtes Gelbholz, Färber-Maulbeerbaum (Morus tinctoria *L.* = Maclura aurantiaca *Nutt.*). Kommt aus Kuba, Jamaica, Portorico und wird in der Färberei benutzt. Hält Maklurin, Morin und eine Gerbsäure $C_{15}H_{12}O_7$.

1. **Gerbsäure** $C_{15}H_{12}O_7$ (?). *D.* Siehe Maklurin (LÖWE, *Fr.* 14, 127). — Braungelbe, glänzende, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser; die Lösung giebt Niederschläge mit Eiweifs, Leim, Alkaloïden. Eisenchlorid erzeugt einen braunschwarzen Niederschlag.

Wird von frischer Thierhaut aufgenommen. — $2C_{15}H_{12}O_4.5PbO$. *D.* Durch Eingiefsen einer alkoholischen Lösung der Gerbsäure in heifse, alkoholische Bleizuckerlösung.

2. Morin, Morinsäure $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O =$  $+ 2H_2O$.

V. Im Gelbholze. Im Holze von Artocarpus integrifolia (Indien, Java) (Perkin, Cope, *Soc.* 67, 937). — *D.* Der bei der Verarbeitung des wässrigen Gelbholzauszuges erhaltene Morinniederschlag (siehe Maklurin) wird mit heifser Salzsäure behandelt, dann in heifsem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit $^1/_{10}$ Vol. Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisirt Morin aus. Das Filtrat erhitzt man zum Kochen und setzt wieder etwas Wasser hinzu. Das partielle Fällen des Morins wird in gleicher Weise fortgesetzt, bis zuletzt amorphe Massen auftreten (Hlasiwetz, Pfaundler, *A.* 127, 352; Benedikt, Hazura, *M.* 5, 167; Löwe, *Fr.* 14, 119). Zur Reinigung stellt man das Hydrobromid dar, wäscht dieses mit Essigsäure und zerlegt es durch heifses Wasser (P., P.). — Glänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). 1 Thl. löst sich in 4000 Thln. Wasser bei 20° und in 1000 Thln. Wasser bei 100° (Wagner, *J.* 1850, 529). Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Aether, unlöslich in CS_2. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief olivengrün gefärbt (Hlasiwetz, Pfaundler, *A.* 127, 353). Sehr leicht löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung reducirt Silberlösung in der Kälte und Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Liefert, bei der trockenen Destillation, Resorcin und wenig Paramorin. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und 2,4-Dibenzoësäure. Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Phloroglucin, 2,4-Dioxybenzoësäure und Resorcin, neben etwas Oxalsäure. Mit $KHO + CH_3J$ entsteht nur eine Tetramethyläthersäure. Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge intensiv gelb.

Salze: Hlasiwetz, Pfaudnler, *J.* 1864, 557. — $K.C_{12}H_9O_6$ (?) krystallisirt, aus der warmen Lösung von Morin in koncentrirter, wässriger Potaschelösung, in gelben Nadeln. — $Ca(C_{12}H_9O_6)_2$ (?). Gelber Niederschlag. — $Zn(C_{12}H_9O_6)_2$ (?). Citronengelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol. — $PbO.C_{15}H_{10}O_7.H_2O$. Eigelber Niederschlag, erhalten durch Eingiefsen von alkoholischer Bleizuckerlösung in alkoholische Morinlösung; giefst man, umgekehrt, das Morin in überschüssige, heifse, alkoholische Bleizuckerlösung, so entsteht ein orangerother Niederschlag $2PbO.C_{15}H_{10}O_7$ (Löwe).

Verbindungen mit Säuren: Perkin, Pate, *Soc.* 67, 649. — $C_{15}H_{10}O_7.HCl$. — $C_{15}H_{10}O_7.HBr$. Lange, orangefarbene Nadeln, erhalten durch Eintragen von rauch. HBr in eine siedende, eisessigsaure Morinlösung. Unlöslich in Essigsäure. Wird durch Wasser zerlegt. — $C_{15}H_{10}O_7.HJ$ (Perkin, *Soc.* 69, 1442). — $C_{15}H_8O_6.H_2SO_4$. Orangerothe Krystallmasse, erhalten durch Eingiefsen von H_2SO_4 in eine kochende, eisessigsaure Morinlösung. Wird durch Wasser in H_2SO_4 und Morin zerlegt.

Dimethyläther $C_{17}H_{14}O_7 = C_{15}H_8O_5(OCH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Dimethyläther-2,4-Dioxybenzoësäure, bei zweistündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Morintetramethyläther mit 10 Thln. alkoholischem Kali (Bablich, Perkin, *Soc.* 69, 797). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225—227°.

Tetramethyläther $C_{19}H_{18}O_7 = C_{15}H_6O_3(OCH_3)_4$. *B.* Beim Behandeln von Morin mit KOH, Holzgeist und CH_3J (Bablich, Perkin, *Soc.* 69, 796). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131—132°. Wird von alkoholischem Kali bei 100° zerlegt in Morindimethyläther und Dimethyläther-2,4-Dioxybenzoësäure.

Acetat $C_{21}H_{20}O_8 = C_2H_3O_2.C_{15}H_5O_2(OCH_3)_4$. *B.* Aus dem Tetramethyläther, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (B., P). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°. Wenig löslich in Alkohol.

Tetrabrommorin $C_{15}H_6Br_4O_7 + 2^1/_2H_2O$. *B.* Beim Eintröpfeln von 90 g Brom in eine Lösung von 50 g Morin in 500 ccm Alkohol (Benedikt, Hazura, *M.* 5, 667; vgl. Hlasiwetz, Pfaundler, *J.* 1864, 557). Man fällt die alkoholische Lösung mit Wasser, löst den erhaltenen Niederschlag in verdünnter Kalilauge und fällt die filtrirte Lösung mit verdünnter H_2SO_4. Der Niederschlag ist **Tetrabrommorinmethyläther** $C_{15}H_5Br_4O_7.C_2H_5 + 4H_2O$; er krystallisirt (aus verdünntem Alkohol) in Nadeln, bräunt sich bei 100° und schmilzt bei 135° unter Zersetzung. 50 g dieses Aethylesters rührt man mit 50 ccm koncentrirter Zinnchlorürlösung an, setzt 100 ccm rauchende Salzsäure hinzu und erwärmt unter allmählichem Zugiefsen von 250 ccm Salzsäure. Dann verdünnt man mit Wasser,

löst das gefällte Tetrabrommorin, nach dem Waschen und Trocknen, in siedendem Alkohol und verdünnt mit heifsem Wasser bis zur beginnenden Trübung. Tetrabrommorin wird leichter erhalten durch Vermischen von Morin, vertheilt in Essigsäure, mit Brom (BABLICH, PERKIN, *Soc.* 69, 794). — Feine Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt bei 258°. Löslich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Färbt Seide und Wolle, aus sauren Bädern, auch ohne Beize, gelb.

Pentacetylderivat $C_{25}H_{16}Br_4O_{12} = C_{15}HBr_4O_2(OC_2H_3O)_5$. *B.* Aus Tetrabrommorin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (BABLICH, PERKIN, *Soc.* 69, 795). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193°.

Morinsulfonsäure $C_{15}H_{10}SO_{10} + 2H_2O$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen von 10 g wasserfreiem Morin mit 11 ccm Vitriolöl auf dem Wasserbade (BENEDIKT, HAZURA, *M.* 5, 670). — Scheidet sich, beim Eindampfen der wässrigen Lösung, als gallertartige Masse ab, die aus feinen Fäden besteht. Wird bei 100° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether. Liefert mit Brom Tribromphloroglucin und mit Salpetersäure Trinitrophloroglucin. — $K_2.C_{15}H_8SO_{10} + \frac{1}{2}H_2O$. Schwefelgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Ba.C_{15}H_8SO_{10}$. Sehr schwer löslich in Wasser. Versetzt man die Lösung der Morinsulfonsäure mit Aetzbaryt bis zu schwach alkalischer Reaktion, so fällt das Salz $Ba_2.C_{15}H_6SO_{10}$ in gelben Flocken aus.

Isomorin. *B.* Beim Verdampfen einer alkoholischen, mit HCl angesäuerten und mit Natriumamalgam behandelten Morinlösung, ehe völlige Reduktion zu Phloroglucin eintritt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 557). — Purpurrothe Prismen. Geht, beim Erhitzen für sich oder mit Alkohol, rascher beim Behandeln mit Alkalien, in Morin über.

Paramorin $C_{12}H_8O_5$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Destilliren von 1 Thl. Morin mit 4—5 Thln. Sand (BENEDIKT, *B.* 8, 606). Das Destillat wird aus Wasser umkrystallisirt, wobei zuerst Paramorin auskrystallisirt, während Resorcin in Lösung bleibt. — Gelbliche, wollige Nadeln. Verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt. Sehr leicht löslich in Aether und in siedendem Wasser. Die Lösung in Alkalien ist sattgelb gefärbt. Wird von Eisenchlorid nur wenig gefärbt. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Löst sich, ohne Färbung, in Vitriolöl. — Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung nur einen geringen farblosen, krystallinischen Niederschlag.

Cyanomaklurin $C_{15}H_{12}O_6$ (?). *V.* Neben Morin, im Holze von Artocarpus integrifolia (Indien, Java) (PERKIN, COPE, *Soc.* 67, 939). — Kleine Prismen (aus Essigsäure). Zersetzt sich gegen 250°. $FeCl_3$ färbt die wässrige Lösung violett. Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge färbt sich die Lösung tief indigblau, dann grün und schliefslich braungelb. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Methylphendiol(4,6)-Methylsäure. Wird nicht gefällt durch Bleizucker (Trennung von Morin).

Cyanomaklurindisazobenzol $C_{27}H_{20}N_4O_6 = C_{15}H_{10}O_6(N_2.C_6H_5)_2$. *B.* Aus Cyanomaklurin, gelöst in Wasser, mit Diazobenzolsulfat und Natriumacetat (PERKIN, COPE, *Soc.* 67, 942). — Scharlachrothe Nadeln (aus Alkohol).

b. Ungarisches Gelbholz (Fisetholz, Perückenbaum, Rhus cotinus *L.*) Wird in der Färberei verwendet. Hält Fustin (s. Glykoside, S. 583).

14. Hemlockgerbsäure $C_{20}H_{18}O_{10}$. *V.* In der Rinde der Hemlocktanne (Schierlingstanne, Abies canadensis *L.*) (BÖTTINGER, *B.* 17, 1041). — Wird der wässrigen Lösung schwer durch Essigäther entzogen. Verhält sich gegen Alkalien und verdünnten Mineralsäuren wie Eichenrindegerbsäure.

Tetrabromhemlockgerbsäure $C_{20}H_{14}Br_4O_{10}$. *V.* Beim Schütteln einer wässrigen Lösung der Gerbsäure mit Brom (BÖTTINGER, *B.* 17, 1041). — Röthlichgelb. Leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Eisessig, Aceton, wenig in Aether, unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und CS_2. Entwickelt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, CO und CH_3Cl. Liefert, in $CHCl_3$ gelöst, mit Brom das in Aether leicht lösliche Hexabromderivat $C_{20}H_{12}Br_6O_{10}$ (?).

Pentacetylderivat $C_{30}H_{24}Br_4O_{15} = C_{20}H_9Br_4O_{10}(C_2H_3O)_5$. *D.* Durch Erwärmen von Tetrabromhemlockgerbsäure mit Essigsäureanhydrid (B., *B.* 17, 1042). — Leicht löslich in einem Gemisch aus Alkohol und Essigäther.

Hemlockroth $C_{40}H_{30}O_{17}$. *B.* Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Hemlockgerbsäure mit konc. HCl (BÖTTINGER, *B.* 17, 1125). — Rothes Pulver. Löslich in kalter, verdünnter Natronlauge und in warmer Sodalösung. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 180° werden CO_2 und CH_3Cl abgespalten. Beim Versetzen einer Lösung von Hemlock-

roth in $CHCl_3$ mit Brom fallen die Bromderivate $C_{40}H_{20}Br_{10}O_{17}$ und $C_{40}H_{16}Br_{14}O_{17}$. nieder, von welchen Letzteres in Aether löslicher ist als Ersteres.

Acetylderivat $C_{40}H_{23}(C_2H_3O)_7O_{17}$. *B.* Aus Hemlockroth und Essigsäureanhydrid (B., *B.* 17, 1126). — Unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigäther.

15. Der Gerbstoff $C_{13}H_{12}O_6$ der **Rosskastanie** (Aesculus hippocastanum) findet sich in fast allen Theilen dieses Baumes (Rochleder, *Z.* 1867, 76), ferner in der Wurzelrinde des Apfelbaumes (Rochleder, *Z.* 1866, 369) und in den Nadeln der Tanne (Abies pectinata) (Rochleder, *Z.* 1868, 728). Auch den Gerbstoff aus den Blättern von Epacris und in Ledum palustre hält Rochleder (*Z.* 1866, 382) für identisch mit Kastaniengerbstoff. — Der Kastaniengerbstoff ist amorph, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Fällt Leimlösung. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin und Protokatechusäure. $K_2Cr_2O_7$ erzeugt in der wässrigen Lösung einen braunen Niederschlag, das Chromoxydsalz einer rothbraunen, pulverigen Säure $C_{26}H_{22}O_{13}$. Bei kurzem Kochen mit Kalilauge entsteht eine rehfarbene Säure $C_{26}H_{24}O_{13}$, die in kaltem Wasser fast unlöslich ist.

Anhydride. 1. $C_{52}H_{46}O_{23}$. *B.* Beim Erhitzen von Kastaniengerbsäure auf 127° oder durch Fällen einer wässrigen Lösung derselben mit HCl, Zufügen von Aether und Stehenlassen (Rochleder). — Rehfarbenes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Fast unlöslich in kalter Kalilauge. Geht, beim Kochen mit Wasser, wieder in Kastaniengerbsäure über.

2. **Anhydrid** $C_{26}H_{22}O_{11}$ (?). *B.* Beim Erwärmen einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Kastaniengerbsäure mit Salzsäure. — Zinnoberrothe Flocken, löslich in Alkohol und löslich mit violetter Farbe in Sodalösung. — Zuweilen wird bei der Darstellung dieses Anhydrides ein isomeres Anhydrid erhalten, das cochenilleroth ist, sich nicht in Alkohol und nicht in Soda löst.

Phylläscitannin $C_{26}H_{24}O_{13} + H_2O$. *V.* In den kleinen Blättern der Rosskastanie, so lange dieselben noch in den Blattknospen eingeschlossen sind (Rochleder, *Z.* 1867, 84). — Amorph.

Gerbstoffe in der Rinde und im Holze der echten Kastanie (Castanea vesca *Grtnr.*): Trimble, Tannins II, 123.

16. Katechu. Wird durch Auskochen des zerkleinerten, älteren Holzes von Acacia Catechu *Wild* Eindampfen des wässrigen Extraktes und Trocknen desselben auf großen Blättern bereitet (besonders in Pegu, Hinterindien). — Dient als Gerbmaterial und, in viel größerem Maßstabe, in der Färberei. Hält Katechin von verschiedener Zusammensetzung und Katechugerbsäure.

Katechin $C_{21}H_{20}O_9 + 5H_2O$ oder $C_{18}H_{18}O_8$ (s. S. 687). *V.* Im Katechu. Im Mahagoniholz (Cazeneuve, *B.* 8, 828). — *D.* Man lässt 1 Thl. Katechu mit 8—10 Thln. kaltem Wasser einige Tage stehen, filtrirt das ungelöste Katechin ab, presst es, trocknet bei mäßiger Wärme und digerirt es mit Essigäther. Nach 12stündigem Stehen wird der Essigäther abfiltrirt, das Filtrat abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Zur Reinigung löst man das Katechin in Aether und krystallisirt es noch wiederholt aus Wasser um, oder man fällt seine wässrige Lösung mit, durch Essigsäure angesäuertem Bleizucker, und löst den Niederschlag in Essigsäure, wobei Beimengungen zurückbleiben (Löwe, *Fr.* 13, 113; Liebermann, Tauchert, *B.* 13, 694). — Analysen und Verhalten des Katechins: Neubauer, *A.* 96, 337; Kraut, Delden, *A.* 128, 285; Etti, *A.* 186, 327; Schützenberger, Rack, *Bl.* 4, 5. — Kleine Nädelchen, die, aus heißem Wasser krystallisirt, $5H_2O$ enthalten. Schmelzp.: 217°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Essigäther. Löslich in 5—6 Thln. kaltem und in 2—3 Thln. heißem Alkohol; in 120 Thln. kaltem und in 7—8 Thln. heißem Aether (Wackenroder, *A.* 37, 311). Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt (Wackenroder, *A.* 31, 78). Die Lösung in festen Alkalien färbt sich an der Luft dunkel unter Bildung verschiedener Produkte (Svanberg, *A.* 24, 218). Reducirt, in der Hitze, die Lösungen der edlen Metalle. Löst sich unzersetzt in verdünnter Schwefelsäure; beim Kochen damit wird Katechuretin gebildet. Liefert mit HCl und $KClO_3$ eine Verbindung $C_{20}H_{19}Cl_4O_{12}$ (?), die in Alkohol löslich ist und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt wird. Sie gleicht ganz dem Produkte aus Jutefaser und Chlor (Cross, Bevan, *Soc.* 41, 92). Brom erzeugt aus Katechin Bromkatechuretin. Beim Erhitzen mit Wasser und Jodphosphor auf 100° entsteht ein Reduktionsprodukt $C_{21}H_{20}O_8$ (?). Mit Essigsäure und Baryumsuperoxyd wird ein Körper $C_{21}H_{20}O_{10}$ gebildet, während Chromsäure die Verbindung $C_{21}H_{14}O_{10}$ liefert. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Phloro-

glucin und Protokatechusäure (HLASIWETZ, *A.* 134, 118). Bei der trockenen Destillation werden **Brenzkatechin**, Essigsäure und Phenol (A. MILLER, *A.* 220, 115) erhalten. — Katechin erzeugt in Leimlösung und mit Alkaloïden keine Niederschläge. — $2C_{21}H_{20}O_9.3PbO$ (?). Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der wässrigen Katechinlösung mit Bleizucker und etwas Essigsäure (LÖWE). — Leicht löslich in Essigsäure.

Diacetylkatechin $C_{25}H_{24}O_{11} = C_{21}H_{18}(C_2H_3O)_2O_9$. *D.* Durch $^1/_4$ stündiges gelindes Sieden von 30 Thln. entwässertem Katechin mit 40 Thln. Natriumacetat und 60 Thln. Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, TAUCHERT, *B.* 13, 695). — Gelbliche Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 129—130°. Leicht löslich in allen nicht wässrigen Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroïn. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Unlöslich in kalten Alkalien. Unzersetzt löslich in farbloser, koncentrirter Salpetersäure.

Dibenzoylkatechin $C_{35}H_{28}O_{11} = C_{21}H_{18}(C_7H_5O)_2O_9$. *B.* Entsteht, neben Dibenzoylkatechuretin, beim Erhitzen von Katechin mit Benzoylchlorid auf 190°. Behandelt man das Produkt, nach dem Waschen mit siedendem Wasser, mit Alkohol, so geht nur das Dibenzoylkatechin in Lösung (SCHÜTZENBERGER, RACK, *Bl.* 4, 6). — Braune Flocken.

Diacetyldichlorkatechin $C_{25}H_{22}Cl_2O_{11} = C_{21}H_{16}Cl_2(C_2H_3O)_2O_9$. *D.* Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in eine kalte, eisessigsaure Lösung von Diacetylkatechin (LIEBERMANN, TAUCHERT). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Essigäther.

Diacetylbromkatechin $C_{25}H_{23}BrO_{11} = C_{21}H_{17}Br(C_2H_3O)_2O_9$. *D.* Man löst 3 Thle. Diacetylkatechin in Eisessig und giebt 1 Thl. Brom hinzu (LIEBERMANN, TAUCHERT). — Asbestähnliche Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp:: 120°.

Katechinanhydride (ETTI, *A.* 186, 332). **Erstes Anhydrid** (Katechugerbsäure) $C_{21}H_{18}O_8$ (?). *V.* Im Katechu. Beim Ausziehen des Katechu mit Wasser geht die Katechugerbsäure in Lösung. — *B.* Beim Erhitzen von Katechin mit Wasser, im Rohr, auf 110° (LÖWE, *Fr.* 12, 285); beim Stehen einer wässrigen Katechinlösung oder rasch beim Kochen von Katechin mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, Erden, $Pb(OH_2)$ (ETTI). — *D.* Das wässrige Filtrat von der Darstellung des Katechins wird mit Essigäther ausgeschüttelt, der Essigäther verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung durch festes Kochsalz gefällt (LÖWE, *Fr.* 13, 119). — Man kocht 1 Stunde lang 2 Thle. Katechin mit $^1/_2$ Thle. wasserfreier Soda und 100 Thln. Wasser, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt sie dann mit HCl (ETTI). — Dunkelröthlichbraunes Pulver. Leicht löslich in Essigäther, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Die noch feuchte Katechugerbsäure ist in Wasser ziemlich löslich, die wässrige Lösung wird durch Leim und Eiweißlösung vollständig gefällt und ebenso durch verdünnte Schwefelsäure. — Das Calcium- und Baryumsalz sind unlöslich. — $3PbO.2C_{21}H_{18}O_8$. Gelblichweißer Niederschlag, der an der Luft rasch in ein kastanienbraunes Pulver übergeht (LÖWE, *Fr.* 13, 121).

Zweites Anhydrid $C_{42}H_{34}O_{15}$ (?). *D.* Durch Erhitzen von Katechugerbsäure auf 162° (ETTI). — Verhält sich gegen Lösungsmittel, Leim u. s. w. ganz wie Katechugerbsäure. Verändert sich nicht bei 190°.

Drittes Anhydrid $C_{21}H_{16}O_7$ (?). *D.* Durch mehrstündiges Kochen von Katechin mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 24 Thle. H_2O) (NEUBAUER, *A.* 96, 356; ETTI). — Zimmtfarbig. Unlöslich in Wasser, Aether und Kalilauge.

Viertes Anhydrid, Katechusretin $C_{42}H_{30}O_{13} + 6H_2O$ (?). *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine siedende alkoholische Lösung von Katechin (KRAUT, DELDEN, *A.* 128, 291); durch Erhitzen von Katechin, im Rohr, mit koncentrirter Salzsäure auf 160 bis 180° (ETTI). — Dunkelrothbraunes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Kalilauge. Bleibt bei 190° unverändert.

Dibenzoylkatechuretin $C_{35}H_{24}O_9$ (?) $= C_{21}H_{14}(C_7H_5O)_2O_7$. *B.* Entsteht, neben Dibenzoylkatechin (s. d.), beim Erhitzen von Katechin mit Benzoylchlorid auf 190° (SCHÜTZENBERGER, RACK). — Braun, unlöslich in Alkohol.

Bromkatechuretin $C_{21}H_9Br_7O_7$ (?). *B.* Durch Versetzen von Katechin mit überschüssigem Bromwasser (KRAUT, DELDEN). — Röthlich-gelbbraunes, unlösliches Pulver.

Verbindung $C_{21}H_{16}O_8$ (?). *B.* Beim Einkochen eines Gemisches von 1 Thl. Katechin, 3 Thln. KOH und 30 Thln. H_2O (ETTI). — Schwarzbraunes Pulver. Löslich in Alkohol und Alkalien. Die wässrige Lösung wird durch Leimlösung und Eiweiß gefällt. Geht bei 165—170° über in $C_{42}H_{30}O_{15}$ (?).

Oxydationsprodukte. 1. $C_{21}H_{20}O_{10}$. *D.* Durch Eintragen von Baryumsuperoxyd in eine Lösung von Katechin in Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, RACK, *Bl.* 4, 8). — Farbloses Pulver. Schmilzt unter 100°. Löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser.

2. $C_{21}H_{14}O_{10}$. *D.* Durch Erhitzen von Katechin mit Kaliumdichromatlösung (SCHÜTZENBERGER, RACK). — Hellbraunes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Salzsäure.

Reduktionsprodukt $C_{21}H_{20}O_8$ (?). *D.* Durch Erhitzen von Katechin mit Wasser und PJ_3 (SCHÜTZENBERGER, RACK). — Elastische Masse von körniger Struktur. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure.

Nach ETTI (*M.* 2, 547) kommt im Würfel-Gambirkatechu und im Perukatechu einerlei **Katechin** vor. Dasselbe entspricht, bei 100° getrocknet, der Formel $C_{18}H_{18}O_8$. Es besitzt die S. 685 für das Katechin angegebenen Eigenschaften. Oberhalb 100° geht es in Anhydride über. Es schmilzt bei 140° und wandelt sich bei 150—160° in **Katechugerbsäure** $C_{36}H_{34}O_{15}$ um, die auch im Katechu vorkommt. Diese Gerbsäure ist amorph, unlöslich in Wasser, löslich in verdünntem Weingeist. Diese Lösung wird durch Leimlösung gefällt. Bei 170—180° geht die Katechugerbsäure in das **Anhydrid** $C_{36}H_{32}O_{14}$ über. Bei 190—200° erfolgt abermalige Schmelzung und Bildung des **Anhydrides** $C_{36}H_{30}O_{13}$. Letzteres erhält man auch durch längeres Kochen von Katechin mit verd. Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (1 : 8), im Rohr, auf 140° entstehen nur Brenzkatechin und Phloroglucin. $C_{18}H_{18}O_8 = C_6H_4(OH)_2 + 2C_6H_3(OH)_3$. Gegen Eisenchlorid verhält sich Katechin wie Brenzkatechin und gegen Fichtenholz wie Phloroglucin. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180° liefert Katechin hauptsächlich unlösliches Anhydrid und nur wenig Brenzkatechin. Beim Schmelzen mit Kali entstehen zunächst Phloroglucin und Brenzkatechin und dann Protokatechusäure. Bei der trockenen Destillation wird nur Brenzkatechin, neben Spuren von Phloroglucin, erhalten. Die Destillation mit Zinkstaub giebt bloſs kleine Mengen Benzol.

Katechinazobenzol $C_{30}H_{26}N_4O_8 = C_{18}H_{16}O_8(N_2.C_6H_5)_2$. *B.* Durch Eintragen einer Lösung von (2 Mol.) Diazobenzolchlorid in eine koncentrirte Lösung von (1 Mol.) Katechin in sehr verdünntem Weingeist (ETTI, *M.* 2, 552). Man filtrirt nach 12 Stunden den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser, trocknet ihn an der Luft und dann bei 70° und krystallisirt ihn aus starkem Alkohol um. — Dunkelrothbraune Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in Alkalien.

Katechine anderer Abstammung. GAUTIER (*Bl.* 30, 568) stellte aus **Acajouholz** ein Katechin $C_{42}H_{34}O_{16}$ dar, das bei 164—165° schmolz. — Katechin aus braunem Katechu schmolz bei 140° und entsprach der Formel $C_{42}H_{36}O_{16} = C_{21}H_{18}O_8$. Die gleiche Zusammensetzung kam einem Katechin aus gelbem Katechu zu, das aber bei 188—190° schmolz. Das Katechin $C_{21}H_{18}O_8$ lieferte, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure, Phloroglucin und Ameisensäure (GAUTIER, *Bl.* 28, 146).

Dem Katechu sehr ähnlich sind, nach Bereitung und Anwendbarkeit, Gambir und Kino.

17. Kino. Das Pterocarpuskino, Malabarkino wird auf der Malabarküste durch Einschnitte in die Rinde von Pterocarpus Marsupium *Mart.* gewonnen. Der ausflieſsende Saft verdickt sich rasch an der Luft. Das australische Kino wird aus verschiedenen Eucalyptusarten bereitet. — Kino dient, wie Katechu, zum Färben, Gerben und in der Medicin.

Malabarkino hält freies Brenzkatechin und liefert auch diesen Körper bei der trockenen Destillation (EISFELD, *A.* 92, 101). Beim Schmelzen mit Kali wird sehr viel Phloroglucin (HLASIWETZ, *A.* 134, 122) und Protokatechusäure (STENHOUSE, *A.* 177, 187) erhalten.

Kinoïn $C_{14}H_{12}O_6$. *D.* Man trägt in 2 Thle. kochende, verdünnte Salzsäure (1 : 5) 1 Thl. Malabarkino ein, kocht auf, filtrirt und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Wasser um (ETTI, *B.* 11, 1879). — Farblose Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem, sehr leicht in Alkohol, weniger in Aether. Wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Fällt nicht Leimlösung. Geht bei 120—130° in Kinoroth über. Beim Erhitzen mit mäſsig starker Salzsäure auf 120—130° entstehen Methylenchlorid, Gallussäure und Brenzkatechin. $C_{14}H_{12}O_6 + H_2O + HCl = CH_3Cl + C_7H_6O_5 + C_6H_6O_2$.

Kinoroth $C_{28}H_{22}O_{11}$. *V.* Findet sich in Malabarkino und bleibt beim Eintragen desselben in kochende, verdünnte Salzsäure ungelöst (ETTI, *B.* 11, 1879). — *B.* Beim Erhitzen von Kinoïn auf 120—130° (ETTI). $2C_{14}H_{12}O_6 = C_{28}H_{22}O_{11} + H_2O$. — Rothes Harz. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Eisenchlorid schmutzig grün gefärbt. Löslich in Alkalien. Fällt Leimlösung. Schmilzt bei 160—170° und geht dabei in das Anhydrid $C_{28}H_{20}O_{10}$ über, welches auch durch Kochen von Kinoroth mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht. Dieses Anhydrid ist ebenfalls roth,

amorph und fällt Leimlösung. Kinoroth liefert bei der trockenen Destillation etwas Phenol, Brenzkatechin und Methyläther.

18. Knoppern sind Gallen, entstanden durch den Stich einer Gallwespe (Cynips calicis *Brgdf.*) in die junge Frucht von Quercus pedunculata *Ehr.* (Oesterreich). Anwendung zum Gerben. — Die Knoppern enthalten Gallusgerbsäure $C_{14}H_{10}O_9$ (Löwe, *Fr.* 14, 46).

19. Der Gerbstoff in den Blättern von **Ledum palustre (Leditannsäure)** (Willigk, *J.* 1852, 686; Rochleder, Schwarz, *J.* 1852, 687) ist nach Rochleder (*Z.* 1866, 382) identisch mit dem Gerbstoff der Rosskastanie. Thal (J. 1883, 1402) ertheilt der Leditannsäure die Formel $C_{15}H_{20}O_8$; beim Behandeln mit verdünnter H_2SO_4 liefert sie **Ledixanthin** $C_{30}H_{34}O_{13}$, aber keinen Zucker.

20. Myrobolanen sind die Früchte von Terminalia Chebula *Willd.* (Myrobolanus Chebula *Gärt.*). Ihre Schale ist sehr gerbstoffreich. Sie dienen zum Gerben und in der Färberei. — Sie enthalten dieselbe Ellagengerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$ wie die Dividivischoten (Löwe, *Fr.* 14, 44) und daneben Digallussäureglykosid (Zölffel).

21. Gerbstoff der **Persea lingue** $C_{17}H_{17}O_9$ (Arata, *G.* 11, 245). Blassrosenrothes Pulver. Liefert, bei der trockenen Destillation, Brenzkatechin. Mit koncentrirter Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Kochen mit Kalilauge wird Phloroglucin gebildet. Gleicht dem Gerbstoffe aus Quebracho colorato, Katechu u. s. w.

22. Ratanhia. Die Wurzel von Krameria triandra *Ruiz, Pavon* bildet die in der Medicin als adstringirendes Mittel benutzte Peru-Ratanhia. Man bereitet daraus ein wässriges Extrakt, welches eine Glykosidgerbsäure (S. 590) und das stickstoffhaltige Ratanhin enthält.

23. Sumach wird durch Mahlen der getrockneten Blätter von Rhus coriaria *L.* bereitet. Die beste Sorte ist der sicilianische, dann folgen der spanische, portugiesische und griechische Sumach. — Rhus cotinus *L.* liefert den Sumach von Ungarn und Südtyrol, Coriaria myrtifolia *L.* den provençalischen Sumach. — Sumach enthält 13—16,5 % Gerbstoff (Wagner). Er wird sehr viel zum Gerben und in der Färberei verwendet. — Sicilianischer Sumach enthält Galläpfelgerbsäure $C_{14}H_{10}O_9$ (Löwe, *Fr.* 12, 128).

24. Gerbstoffe der **Terra japonica:** Böttinger, *B.* 17, 1129.

25. Die **Theeblätter** enthalten Eichengerbsäure (Rochleder, *A.* 63, 205) und daneben Gallussäure, Oxalsäure, Theïn, Quercetin (Hlasiwetz, Malin, *Z.* 1867, 271). Der Gerbstoffgehalt des Thees beträgt 5—19 % (Clark, *J.* 1876, 1149), meist etwa 10 % (Allen, *J.* 1874, 1041). Quantitative Bestimmung des Gerbstoffes im Thee: Allen.

26. Die in Apotheken verwendete **Tormentillwurzel** (von Potentilla Tormentilla *Sib.*) enthält Chinovasäure, Tormentillroth, Tormentillgerbsäure und eine Säure, die, beim Kochen mit Kali, Ellagsäure liefert (Rembold, *A.* 145, 5).

Tormentillgerbstoff $C_{26}H_{22}O_{11}$ (bei 120°). Amorph, röthlich. Giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung. Fällt Leimlösung.

Tormentillroth $C_{26}H_{22}O_{11}$. *B.* Findet sich in der Tormentillwurzel und entsteht beim Kochen von Tormentillgerbstoff mit verdünnter Schwefelsäure. Es wird hierbei kein Zucker abgeschieden. — Rothbraun, amorph. Bildet mit Baryt eine unlösliche Verbindung. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin und Protokatechusäure. Ist wahrscheinlich identisch mit Ratanhiaroth und Kastanienroth.

27. Gerbstoff in den **Vogelbeeren:** Vincent, Delachanal, *Bl.* 47, 492.

28. Wallonen sind die Fruchtbecher einiger Eichen. Die griechischen Wallonen stammen von Quercus graeca *Kotschy*, die kleinasiatischen von Quercus Vallonea *Kotschy.* Sie werden zum Gerben und auch in der Färberei benutzt. Gerbstoffgehalt: 19—27 % (Wagner).

29. Gerbstoff der Baumrinde der **Weichselkirsche** (Cerasus acida *Borckh.*) (Rochleder, *Z.* 1870, 177). Aus dem wässrigen Dekokt der Rinde wird zunächst durch Zinkacetat **Fuscophlobaphen** $C_{27}H_{26}O_{12}$ gefällt. Es ist dies ein amorpher, brauner Körper, in Alkohol löslich und daraus durch Aether fällbar. Oxydirt sich leicht zu $C_{27}H_{26}O_{14}$. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, in ein ziegelrothes Harz $C_{21}H_{18}O_8 + {}^1/_2 H_2O$ (bei 105°) und ein Kohlehydrat. Wird von Natriumamalgam in einen fleischrothen Körper $C_{27}H_{26}O_{11} + {}^1/_2 H_2O$ (bei 100°) übergeführt.

Nach der Abscheidung von Fuscophlobaphen, aus dem wässrigen Dekokt der Rinde, wird durch Bleizucker **Rubrophlobaphen** $C_{35}H_{34}O_{17}$ (?) und Gerbstoff gefällt. Aus dem Bleiniederschlag nimmt Essigsäure nur Rubrophlobaphen auf. Dieser Körper ist ziegelroth, löslich in Alkohol und Kalilauge.

Der **Gerbstoff** $C_{21}H_{20}O_{10} + {}^1/_2 H_2O$ ist löslich in Wasser und wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Mit Leimlösung giebt er nur eine Trübung. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird ein rother Körper abgeschieden, aber kein Zucker gebildet.

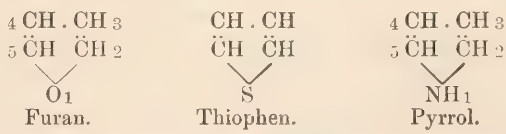
30. Die Rinde einiger **Weiden** (Salix caprea *L.*, S. pentandra *L.*, S. arenaria *L.*) werden zum Gerben benutzt. Sie finden auch in der Medicin Verwendung, namentlich S. fragilis *L.*, S. purpurea *L.* u. a.

31. Gerbstoff des **Rothweins, Oenotannin.** *D.* Der mit Soda genau neutralisirte Wein wird mit NH_4Cl gefällt und die hierdurch vom Farbstoff befreite Flüssigkeit mit frisch gefälltem Kupfercarbonat digerirt. Man zerlegt hierauf den Kupferniederschlag durch H_2S (Gautier, *Bl.* 27, 496). — Farblose, krystallinischs Häutchen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid einen bouteillengrünen Niederschlag. Wird von Leimlösung unvollständig gefällt. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung, aber eine heifse, ammoniakalische Silberlösung. Geht an feuchter Luft rasch in einen unlöslichen, rosenrothen und dann braunrothen Körper über. Der rosenrothe Körper ist vielleicht identisch mit dem Farbstoffe des Rothweins. Oenotannin ist ein Gemenge von Queretin, Gallusgerbsäure und einem dritten Körper (Heise, *B.* 22 [2] 823).

Furanreihe.

Litteratur: A. Bender, *Das Furfuran und seine Derivate.* Berlin 1889.

Gleich wie die Fettkörper vom Sumpfgas abgeleitet werden können, die aromatischen Verbindungen als Abkömmlinge des Benzols zu betrachten sind, so enthalten die Furanderivate die Stammsubstanz C_4H_4O. In dieser kann der Sauerstoff durch Schwefel oder Imid vertreten werden; es resultiren dann wieder Stammsubstanzen für zwei neue Reihen von Derivaten:

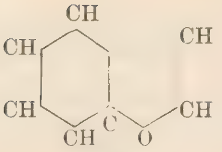


Furan. Thiophen. Pyrrol.

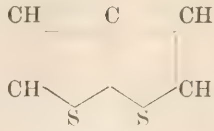
Dass ein Zusammenhang zwischen diesen drei Körpern, nicht blofs den Formeln nach, besteht, beweisen folgende Thatsachen. Bei der trockenen Destillation der Schleimsäure entsteht Brenzschleimsäure (Furancarbonsäure) $C_4H_3O.CO_2H$. Beim Erhitzen derselben Schleimsäure mit Schwefelbaryum wird das Baryumsalz einer Thiophensäure $C_4H_3S.CO_2H$ gebildet. Unterwirft man das Ammoniaksalz der Schleimsäure der Destillation, so resultirt das Amid der Carbopyrrolsäure $C_4H_4N.CO_2H$.

Durch Einführung von Alkoholradikalen an die Stelle von Wasserstoff im Furan, Thiophen oder Pyrrol entstehen die Homologen (und Analogen) dieser Körper. Ersetzt man den Wasserstoff durch $CH_2.OH$, so resultiren primäre Alkohole, wie z. B. $C_4H_3O.CH_2.OH$. Tritt CO_2H an die Stelle von Wasserstoff, so erhält man Säuren u. s. w. Wir haben in allen diesen Abkömmlingen den Kern C_4H_4O, C_4H_4S oder C_4H_5N und die Seitenketten CH_3, CO_2H u. s. w.

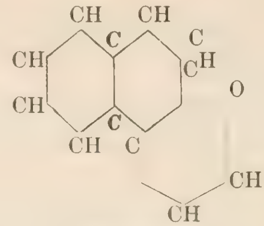
Analog dem Naphtalin, das man sich durch Zusammenwachsen zweier Benzolmoleküle entstanden denken kann, giebt es auch Furanderivate, die durch das Aneinanderlegen eines Furan- und eines Benzolmoleküls (oder mehrerer Furan- oder Benzolmoleküle) hervorgehen:



Cumaron.



Thiophten.



Naphtofuran.

Natürlich repräsentiren alle diese Verbindungen wiederum Stammsubstanzen (Kerne), aus welchen, durch den Eintritt von Seitenketten, verschiedene Derivate hervorgehen.

XVII. Einkernige Furankörper.

A. Stammkerne.

1. Furan, Furfuran, Tetrol, Tetraphenol $C_4H_4O = \begin{matrix} CH:CH \\ \dot{C}H.CH \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Bei der Destillation von brenzschleimsaurem Baryum mit Natronkalk (Limpricht, *A.* 165, 281). $C_5H_4O_3 = C_4H_4O + CO_2$. Bei der Destillation von kienigem Fichtenholz (Atterberg, *B.* 13, 879). Beim Destilliren von Hydrofuran (s. u.) mit PCl_5 (Henninger, *A. ch.* [6] 7, 220). $C_4H_6O + PCl_5 = C_4H_4O + PCl_3 + 2HCl$. — Flüssig; erstarrt bei raschem Verdunsten. Siedep.: 31,4—31,6° bei 756 mm; spec. Gew. = 0,9644 bei 0°; 0,9444 bei 15° (H.); 0,90857 bei 21,6° 4°; Brechungsvermögen: Nasini, Carrara, *G.* 24 [1] 278. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natrium oder Alkalien nicht angegriffen. Verbindet sich weder mit NH_3O, noch mit Anilin. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn smaragdgrün (Canzoneri, Oliveri, *G.* 16, 490).

Hydrofuran $C_4H_6O = \begin{matrix} CH.CH_2 \\ \ddot{C}H.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$. (?). *B.* Bei der Destillation von 1 Thl. Erythrit mit $2^1/_2$ Thln. koncentrirter Ameisensäure (Henninger, *A. ch.* [6] 7, 217). $C_4H_{10}O_4 + 2CH_2O_2 = C_4H_8O_2(CHO_2)_2 + 2H_2O = C_4H_6O + CO_2 + CO + 4H_2O$. Das über K_2CO_3 entwässerte Destillat wird fraktionnirt. Bei 6stündigem Kochen und darauf folgendem Destilliren von 10 g Erythran $O\!<\!\begin{matrix} CH_2.CH.OH \\ CH_2.\dot{C}H.OH \end{matrix}$ (s. Bd. I, S. 280) mit 25 g krystallisirter Ameisensäure (Grimaux, Cloëz, *Bl.* [3] 3, 417). — Flüssig. Siedep.: 67°; spec. Gew. = 0,9674 bei 0°; 0,9503 bei 15°. Wird von koncentrirtem Kali bei 180° nicht verändert. Essigsäureanhydrid wirkt bei 200° nicht ein. Wird durch Natriumamalgam nicht verändert. Mit HJ und Phosphor entsteht glatt sekundäres Butyljodid. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Liefert mit PCl_5 Furan.

Dibromid $C_4H_6Br_2O = \begin{matrix} CHBr.CH_2 \\ \dot{C}HBr.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Hydrofuran in CCl_4 (Henninger, *A. ch.* [6] 7, 219). — Flüssig. Siedep.: 95° bei 20 mm. Beim Erhitzen mit rauchender HBr auf 100° entsteht Butintetrabromid $CH_2Br.CHBr.CHBr.CH_2Br$ (Schmelzp.: 116°).

β-Bromfuran $C_4H_3BrO = \begin{matrix} CBr:CH \\ \dot{C}H:CH \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Beim Destilliren von 1 Thl. β-Brombrenzschleimsäure mit 4 Thln. CaO (Canzoneri, Oliveri, *G.* 17, 43). — Flüssig. Siedep.: 103°. Riecht ätherisch.

Dibromfuran $C_4H_2Br_2O$. a. α-(2,5)-Derivat $\begin{matrix} CH:CBr \\ \dot{C}H:CBr \end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Man tröpfelt allmählich 1 Mol. Brom in eine Lösung von Monobrombrenzschleimsäure in überschüssiger Kalilauge, trocknet den erhaltenen Niederschlag bei Luftabschluss und destillirt ihn im Vakuum (Hill, Hartshorn, *B.* 18, 448). — Erstarrt bei 7—8° und schmilzt bei 9—10°. Siedep.: 62—63° bei 15 mm; siedet, unter starker Zersetzung, bei 164—165° bei 764 mm. Oxydirt sich an der Luft rasch zu der Verbindung $C_4H_2Br_2O_2$, die amorph und unlöslich ist. Bedeckt man das Dibromfuran mit Wasser, so oxydirt es sich zu Maleïnsäure. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Fumarsäure. Nimmt direkt 4 Atome Brom auf.

Dasselbe Dibromfuran (?) entsteht beim Eintröpfeln von Brom (gelöst in CCl_4) in eine auf -5^0 abgekühlte Lösung von Furan in CCl_4 (HENNINGER, *B. ch.* [6] 7, 222). — Erstarrt im Kältegemisch blätterig. Schmelzp.: $+5^0$; Siedep.: 64—66° bei 30 mm.

α-**Tetrabromid** $C_4H_2Br_6O$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Eintröpfeln von Brom in ein Gemisch aus 1 Thl. *δ*-Brombrenzschleimsäure und 30 Thln. Wasser (HILL, *B.* 16, 1132). $C_5H_3BrO_3 + 6Br = C_4H_2Br_6O + HBr + CO_2$. Aus *α*-Dibromfuran und Brom (HILL, HARTSHORN, *B.* 18, 449). — *D.* Man gießt überschüssiges Brom in eine alkalische Lösung von Brombrenzschleimsäure, lässt einige Zeit stehen und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol oder Ligroïn um. — Feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110 bis 111°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in HBr und Tetrabromfuran. Liefert, bei längerem Kochen mit Wasser, Bromfumarsäure (Schmelzp.: 176—177°) und Brommaleïnsäure (?); beim Kochen mit Wasser und $CaCO_3$ entsteht nur Brommaleïnsäure. Wird von kalter, rauchender Salpetersäure zu Isodibrombernsteinsäure oxydirt.

β-**Isotetrabromid** $C_4H_2Br_6O$. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben dem *α*-Tetrabromid, aus *α*-Dibromfuran und Brom (HILL, HARTSHORN, *B.* 18, 449). — Schmelzp.: 55°. Liefert, bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure, gewöhnliche Dibrombernsteinsäure.

b. *β*-(3,4)-**Derivat** $\begin{matrix}CBr:CH\\ \dot{C}Br:CH\end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Beim Destilliren von 1 Thl. *α*-Dibrombrenzschleimsäure mit 2 Thln. trocknem Kalkhydrat (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 15, 115). — Flüssig. Siedep.: 165—167°.

c. Beim Behandeln von Brenzschleimsäuretetrabromid mit koncentrirtem, alkoholischem Natron entstehen, in kleiner Menge, zwei isomere flüssige Dibromfurane, die bei 57—62° (bei 20 mm) und bei 62—69° (bei 20 mm) sieden (HILL, SANGER, *A.* 232, 70).

Tribromfuran C_4HBr_3O. *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf *δ*-Brombrenzschleimsäuretetrabromid oder (in sehr kleiner Menge) aus rohem Brombrenzschleimsäuretetrabromid und alkoholischem NaHO (HILL, SANGER, *A.* 232, 72). — Flüssig. Siedep.: 96—98° bei 20 mm. Entwickelt mit Brom, schon in der Kälte, HBr.

Tetrabromfuran $C_4Br_4O = \begin{matrix}CBr:CBr\\ \dot{C}Br:CBr\end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Beim Behandeln von *α*-Dibromfuran-*α*-Tetrabromid mit alkoholischem Kali (HILL, *B.* 16, 1132). Aus *α*-Dibrombrenzschleimsäure und wässrigem Brom (HILL, SANGER, *A.* 232, 87). Aus Tribrombrenzschleimsäure und wässrigem Brom (H., S., *A.* 232, 96). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 64—65°. Unlöslich in Soda, leicht löslich in heißem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit verd. Salpetersäure oder mit Bromwasser, Dibrommaleïnsäure (HILL, HARTSHORN, *B.* 18, 450). Nimmt direkt 2 Atome Brom auf.

Dibromid C_4Br_6O. *B.* Aus Tetrabromfuran und Brom (HILL, HARTSHORN, *B.* 18, 450). — Sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 122—123°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, etwas schwerer in Alkohol oder Benzol, ziemlich schwer in CS_2 und Ligroïn. Beim Kochen mit Wasser entsteht Dibrommaleïnsäure.

Verbindungen $C_4H_3BrO_2$. a. *B.* Entsteht zuweilen beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Brenzschleimsäure mit 2 Atomen Brom (LIMPRICHT, *A.* 165, 291). — Campherartig riechende Nadeln. Schmelzp.: 84°. Leicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch alkoholisches Kali bei 180° nicht verändert. Natriumamalgam erzeugt einen flüssigen Körper $C_4H_4O_2$.

b. *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Behandeln von rohem Brenzschleimsäuretetrabromid mit koncentrirtem alkoholischen Natron (HILL, SANGER, *A.* 232, 71). — Breite, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, etwas schwerer in CS_2 und Ligroïn. Löst sich leicht und unter Zersetzung in wässrigen Alkalien. Mit HNO_3 entsteht Oxalsäure.

Trichlorbromfuran C_4Cl_3BrO. *B.* Beim Versetzen von Trichlorbrenzschleimsäure mit (1 Mol.) Brom und Wasser (HILL, JACKSON, *Privatmitth.*). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75—76°. Unlöslich in Soda.

3,5-Dibromdinitrofuran $C_4Br_2N_2O_5 = \begin{matrix}CBr:C(NO_2)\\ \dot{C}Br:C(NO_2)\end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Entsteht, neben Dibromnitrobrenzschleimsäure, beim Eintragen von *βγ*-Dibrom-*δ*-Sulfobrenzschleimsäure in rauchende Salpetersäure (HILL, PALMER, *Am.* 10, 391). — Krystallisirt, aus heißem Wasser, in Prismen oder Nadeln. Scheidet sich, aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6 in großen, gelben Prismen ab. Schmelzp.: 150—151°. Schwer löslich in Alkohol und in heißem Wasser, reichlich in Benzol.

3, 5-**Dibromfuransulfonsäure** $C_4H_2Br_2SO_4 = \begin{matrix} SO_3H.C : CBr \\ CH : CBr \end{matrix} \!\!> O$. *B.* Das Baryumsalz scheidet sich aus beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in ein Gemisch von δ-brombrenzschleim-β-sulfonsaurem Baryum und etwas Wasser (HILL, PALMER, *Am.* 10, 413). — Wird durch Erwärmen mit Brom zu Sulfofumarsäure oxydirt. — K.Ā. Prismen. — $Ba\bar{A}_2 + H_2O$. Perlmutterglänzende Schuppen oder Tafeln.

2, 5-**Chlorbromfuransulfonsäure** $C_4H_2ClBrSO_4 = C_4HClBrO.SO_3H$. *B.* Beim Einleiten von (1 Mol.) Bromdämpfen in die kalte, wässrige Lösung von β-sulfo-δ-chlorbrenzschleimsaurem Baryum (HILL, HENDRIXSON, *Am.* 15, 156). — Zerfließlich- — K.Ā. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Große Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Tafeln oder Nadeln. Die wässrige Lösung hält bei 18° 4,29 % wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

2. Sylvan C_5H_6O.

B. Bei der Destillation von kienigem Fichtenholz (ATTERBERG, *B.* 13, 881). — Flüssig. Siedep.: 63—63,5°. Spec. Gew. = 0,887. Färbt sich an der Luft bald gelblich. Wird von den meisten Reagenzien polymerisirt, indem harzige Produkte entstehen. Entzündet sich mit Brom. Wird von $KMnO_4$ zu Essigsäure oxydirt. Koncentrirte Salzsäure wirkt heftig ein. Leitet man Salzsäuregas in eine ätherische Sylvanlösung, so entsteht eine kleine Menge einer bei 235—245° siedenden Flüssigkeit $C_{15}H_{22}O$. Natrium, Alkalien und Essigsäureanhydrid wirken auf Sylvan nicht ein.

3. Verbindungen C_6H_8O.

1. ***2, 5(α-) Dimethylfuran*** $\begin{matrix} CH : C(CH_3) \\ CH : C(CH_3) \end{matrix} \!\!> O$. *B.* Bei der trocknen Destillation von Carbopyrotritarsäure $C_8H_8O_5$ oder Pyrotritarsäure $C_7H_8O_3$ (DIETRICH, PAAL, *B.* 20, 1085). Beim Destilliren von 1 Thl. Acetonylaceton $C_6H_{10}O_2$ mit 3 Thln. $ZnCl_2$ (DIETRICH, PAAL). Bei der Destillation von Rohrzucker mit Kalk (E. FISCHER, LAYCOCK, *B.* 22, 103). — Flüssig. Siedep.: 93°; spec. Gew. = 0,90264 bei 17,7°/4°; Brechungsvermögen μ_D = 1,44270 (NASINI, CARRARA, *G.* 24 [1] 278). Unlöslich in Wasser und Alkalien; mischt sich mit Alkohol u. s. w. Wird durch Erwärmen mit koncentrirten Mineralsäuren verharzt. Beim Erhitzen mit verdünntem HCl auf 270° entsteht Acetonylaceton. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

2. ***Aethylfuran, Furfuräthan*** $C_4H_3O.C_2H_5$. **Nitrofurfurdibromnitroäthan** $C_6H_4Br_2N_2O_5 = C_4H_2(NO_2)O.CHBr.CHBr.NO_2$. *B.* Aus Nitrofurfurnitroäthylen und Brom (PRIEBS, *B.* 18, 1362). — Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 110—111°.

4. Furfuräthylen $C_6H_6O = C_4H_3O.CH:CH_2$.

B. Bei langsamer Destillation von Furfurakrylsäure (LIEBERMANN, *B.* 27, 287). — Oel. Siedep.: 99°.

Bromfurfurbromäthylen $C_6H_4Br_2O = \begin{matrix} CH : C—CH : CHBr \\ \cdot \quad \diagdown \\ CH : CBr.O \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Bromfurfurdibrompropionsäure mit Wasser auf 40° (GIBSON, KAHNWEILER, *Privatmitth.*). $\begin{matrix} CH : C—CHBr.CHBr.CO_2H \\ \cdot \quad \diagdown \\ CH : CBr.O \end{matrix} = C_6H_4Br_2O + CO_2 + HBr$. — Flüssig. Siedep.: 112° bei 14 mm. Wird von alkoholischem Kali in HBr und Bromfurfuracetylen zerlegt.

Furfurnitroäthylen $C_6H_5NO_3 = C_4H_3O.CH:CH.NO_2$. *B.* Aus Furfurol, Nitromethan und Kali (PRIEBS, *B.* 18, 1362). $C_4H_3O.CHO + CH_3.NO_2 = C_6H_5NO_3 + H_2O$. — Lange, gelbe, glänzende Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 74—75°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Greift die Schleimhäute an.

Nitrofurfurnitroäthylen $C_6H_4N_2O_5 = C_4H_2(NO_2)O.CH:CH.NO_2$. *B.* Durch Nitriren von Furfurnitroäthylen (PRIEBS, *B.* 18, 1362). — Hellgelbe Nädelchen. Schmilzt, unter Bräunung, bei 143—144°. Wird von Chromsäuregemisch zu Nitrobrenzschleimsäure oxydirt. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf.

5. Furfuracetylen $C_6H_4O = \begin{matrix} CH : C.C : CH \\ \cdot \quad \diagdown \\ CH : CH.O \end{matrix}$.

Bromfurfuracetylen $C_6H_3BrO = \begin{matrix} CH : C.C : CH \\ \cdot \quad \diagdown \\ CH : CBr.O \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Bromfurfurbromäthylen mit alkoholischem Kali (GIBSON, KAHNWEILER, *Am.* 12, 318). — Flüssig.

Siedep.: 65—68° bei 19 mm. — $Cu.C_6H_2BrO$. Grünlichgelber, explosiver Niederschlag. Liefert, beim Versetzen mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz, **Dibromdifurfurdiacetylen** $C_{12}H_4Br_2O = C_4H_2BrO.C:C.C:C.C_4H_2BrO$, das (aus Alkohol) in kleinen Tafeln krystallisirt, bei 126° schmilzt, sich schwer in kaltem Alkohol löst, aber reichlich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

6. Furfurbutylen $C_8H_{10}O = C_4H_3O.CH:C(CH_3)_2$ (?). *B.* Erwärmt man Furfurol mit isobuttersaurem Kalium und Isobuttersäureanhydrid, so beginnt schon bei 70° CO_2 zu entweichen. Bei 150° ist die Reaktion in 4 Stunden beendet, und man erhält wesentlich Furfurbutylen (BAEYER, TÖNNIES, *B.* 10, 1364). $C_5H_4O_2 + C_4H_8O_2 = C_8H_{10}O + CO_2 + H_2O$. — *D.* Man kocht 300 g Furfurol mit 700 g Isobuttersäureanhydrid und 400 g frisch geschmolzenem Natriumacetat 12 Stunden lang, bis die Entwickelung von CO_2 aufhört, übersättigt dann mit Natron und destillirt mit Wasser (TÖNNIES, STAUB, *B.* 17, 851). — Flüssig. Siedep.: 153°. Spec. Grw. = 0,9509 bei 14,5°. Verbindet sich direkt mit N_2O_3.

Nitrit $C_8H_{10}O.N_2O_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl Furfurbutylen in 2 Thln. Eisessig mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Natriumnitritlösung, unter Abkühlen (TÖNNIES, STAUB, *B.* 17, 853). Nach beendeter Reaktion giefst man die Lösung in koncentrirte Sodalösung und krystallisirt den gefällten Niederschlag aus Benzol um. — Krystallisirt, aus Benzol, in grofsen, glänzenden Tafeln, die an der Luft zerfallen. Schmelzp.: 94°. Zerfällt bei 145—150° in N_2O_3 und Furfurbutylen, das sofort verharzt. Unzersetzt löslich in Vitriolöl und daraus durch Wasser fällbar. Liefert mit Sn + HCl **Furfurbutylenoxyd** $C_8H_{10}O_2$ und die **Base** $C_8H_{11}NO_2$.

Furfurbutylenoxyd $C_8H_{10}O_2 = C_4H_3O.CH\langle{}^{C(CH_3)_2}_{O}$. *B.* Beim Eintragen von Furfurbutylennitrit in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure (TÖNNIES, STAUB, *B.* 17, 854). Man destillirt das Produkt mit Wasser, wobei Furfurbutylenoxyd übergeht, während in der sauren Lösung die Base $C_8H_{11}NO_2$ gelöst bleibt. Entsteht auch beim Behandeln der Base $C_8H_{11}NO_2$ mit Sn + HCl (T., ST.). $C_8H_{11}NO_2 + H_2 = NH_3 + C_8H_{10}O_2$. — Flüssig. Siedep.: 186°. Wird von Essigsäureanhydrid, Natriumamalgam und Hydroxylamin nicht verändert. Liefert mit Brom ein krystallisirtes Produkt $C_8H_{10}O_2Br_4$.

Base $C_8H_{11}NO_2 = C_4H_3O.C(NH_2)\langle{}^{C(CH_3)_2}_{O}$. Siehe Furfurbutylenoxyd (TÖNNIES, STAUB, *B.* 17, 854). Der salzsaure Rückstand von der Darstellung des Furfurbutylenoxyds wird durch H_2S entzinnt und eingedampft. — Flüssig. Siedep.: 215—220°. Leicht mit Wasserdämpfen flüchtig; geht aber, beim Erhitzen, theilweise in die Base C_8H_9NO über. Verhält sich wie eine primäre Base. Wird durch Sn + HCl in Furfurbutylenoxyd und NH_3 gespalten. — $C_8H_{11}NO_2.HCl + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_8H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Acetylderivat $C_{10}H_{13}NO_3 = C_8H_9O_2.NH(C_2H_3O)$. *B.* Durch Behandeln des Hydrochlorids der Base $C_8H_{11}NO_2$ mit Essigsäureanhydrid (TÖNNIES, STAUB, *B.* 17, 856). — Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 153°. Destillirt fast unzersetzt bei 305—310°. Leicht löslich in Salzsäure.

Base $C_8H_9NO = C_4H_3O.C\langle{}^{C(CH_3)_2}_{N}$. *B.* Beim Erhitzen der Base $C_8H_{11}NO_2$ (TÖNNIES, STAUB, *B.* 17, 857). — Krystalle. Schmelzp.: 142°. Siedep.: 300—310°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Wasser. Wird von salpetriger Säure und von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Beim Kochen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes entweicht die freie Base. — $(C_8H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle.

7. Difuryläthan $C_{10}H_{10}O_2 = C_4H_3O.CH_2.CH_2.C_4H_3O$.

Dibenzaminodifuryläthan $C_{24}H_{20}N_2O_4 = \begin{matrix} C_4H_3O.CH.NH.C_7H_5O \\ C_4H_3O.CH.NH.C_7H_5O \end{matrix}$. *B.* Beim Sättigen einer warmen, alkoholischen Lösung von 18 g Furfurol und 20 g Benzil mit Ammoniakgas fallen zwei Verbindungen $C_{24}H_{20}N_2O_4$ aus, die man durch Auskochen mit Alkohol trennt (JAPP, HOOKER, *B.* 17, 2410). $2C_5H_4O_2 + C_{14}H_{10}O_2 + 2NH_3 = C_{24}H_{20}N_2O_4 + 2H_2O$.

a. **α-Verbindung.** Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in heifsem Phenol. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

b. *β*-**Verbindung.** Sehr feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 246°.

8. Furfurostilben $C_{10}H_8O_2 = C_4H_3O.CH:CH.C_4H_3O$. *B.* Durch 10—12stündiges Erhitzen auf 160° von Polythiofurfurol (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 3598; SCHWANERT, *A.* 134, 61). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101° (B., F.); 98° (SCH.). Sublimirbar. Löslich in 51 Thln. Weingeist bei 19°; wenig löslich in heifsem Wasser. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. C_2H_5J und PCl_5 sind ohne Wirkung.

9. Phenylfuromethan $C_{11}H_{10}O = C_4H_3O.CH_2.C_6H_5$. **Aminophenylfuromethan** $C_{11}H_{11}NO = C_4H_3O.CH_2.C_6H_4.NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer verdünnten, wässrigen Lösung von Furfuralkohol mit einer koncentrirten wässrigen Anilinlösung (SCHIFF, *A.* 239, 376). — Gelber, flockiger Niederschlag. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Verbindung mit salzsaurem Anilin $C_{11}H_{11}NO + C_6H_5.NH_2 + HCl$. *B.* Beim Vermischen der koncentrirten alkoholischen Lösungen von Aminophenylfuromethan und salzsaurem Anilin (SCHIFF). — Kleine, grüne Krystalle. Löst sich mit rother Farbe in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt.

10. Benzylfurfuryl $C_{12}H_{12}O = C_4H_3O.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *B.* Entsteht, neben γ-Furfur-β-Phenylpropylamin $C_4H_3O.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.NH_2$, beim Uebergiefsen von Natrium mit einer Lösung von Furfurylphenylakrylsäurenitril $C_{13}H_9NO_{10}$ in absol. Alkohol (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2847). Man destillirt das Produkt im Dampfstrom, bis das Destillat sich zu trüben beginnt, schüttelt den Rückstand mit Aether und entzieht der ätherischen Lösung die Base durch Salzsäure. — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 241°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol, unlöslich in Wasser.

11. Phenopropylfuran $C_{13}H_{14}O = C_4H_3O_2.CH_2.CH(C_6H_5).CH_3$.

γ-Furfur-β-Phenylpropylamin, β-Furfurylphenyläthylamin $C_{13}H_{15}NO = C_4H_3O.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.NH_2$. *B.* Siehe Benzylfurfuryl (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2846). — Oel. Siedep.: 282—283°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — $C_{13}H_{15}NO.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Zersetzt sich beim Abdampfen der wässrigen Lösung. — Das Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 175°. — $(C_{13}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 150°. — Das Pikrat schmilzt bei 152°.

γ-Furfur-β-Phenylpropylharnstoff $C_{14}H_{16}N_2O_2 = C_4H_3O.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.NH.CO.NH_2$. Grofse, glasglänzende Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 101° (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2851).

γ-Furfur-β-Phenylpropylphenylthioharnstoff $C_{20}H_{20}N_2SO = C_4H_3O.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.NH.CS.NH.C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 113° (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2851).

12. Diphenylfuran $C_{16}H_{12}O$. 1. ***2,5-αα₁-Diphenylfuran*** $O\langle\begin{matrix}C(C_6H_5):CH\\ C(C_6H_5):CH\end{matrix}$. *B.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von Phenylacetylenbenzoylessigsäure mit rauchender Salzsäure, im Rohr, auf 150—160° (KAPF, PAAL, *B.* 21, 1490). $C_6H_5.C:C.CH(CO_2H).CO.C_6H_5 = C_{16}H_{12}O + CO_2$. Beim Glühen von Phenylacetylenbenzoylessigsäure oder von Diphenylfurancarbonsäure mit Zinkstaub (KAPF, PAAL). Bei einstündigem Erhitzen auf 130—150° von Diphenacyl $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$ mit konc. HCl (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3057). Beim Erhitzen von Diphenylfurandicarbonsäure (PERKIN, SCHLÖSSER, *Soc.* 57, 954). — Grofse, lange Blätter oder flache Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 91°; Siedep.: 343—345°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe; die Lösung wird beim Erhitzen rothbraun und fluorescirt blaugrün. Wird von Alkohol und Natrium in Tetra- und Oktohydrodiphenylfuran übergeführt.

Tetrahydrodiphenylfuran $C_{16}H_{16}O = C_6H_5.\overset{CH_2\,.\,CH_2}{\dot{C}H.O.\dot{C}H}.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine heifse, alkoholische Lösung von 2,5-Diphenylfuran (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3057). Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Dickflüssig. Siedep.: 320—322°. Wird durch Kochen mit PCl_3 oder Acetylchlorid nicht merklich angegriffen.

Oktohydrodiphenylfuran $C_{16}H_{20}O$. *B.* Bei raschem Eintragen von 25—30 g Natrium in eine siedende Lösung von 10 g Diphenylfuran in 300 g absol. Alkohol (PERKIN, SCHLÖSSER, *Soc.* 57, 955). — Flüssig. Siedep.: 210—220° bei 40 mm; 245—250° bei 110 mm.

Tetrabromdiphenylfuran $C_{16}H_{10}Br_4O$. *B.* Aus Diphenylfuran und Brom, in der Kälte (PERKIN, SCHLÖSSER, *Soc.* 57, 954). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 190—191°. Sublimirbar. Sehr beständig. Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn.

2. ***2,4-αβ'-Diphenylfuran*** $\begin{matrix} C_6H_5.C:CH \\ CH:C(C_6H_5) \end{matrix}\rangle O$. *B.* Beim Erhitzen von Dypnon mit Nitrobenzol (ENGLER, DENGLER, *B.* 26, 1447). Entsteht, neben anderen Körpern, beim Erhitzen von Acetophenon auf 290—310° (E., D.). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich, mit intensiv blauer Fluoreszenz, in Alkohol, Aether, Eisessig, Ligroïn, Benzol und Vitriolöl. Unbeständig.

13. Triphenylfuran $C_{22}H_{16}O = \begin{matrix} C_6H_5.C \quad CH \\ C_6H_5.\ddot{C}.O.\dot{C}.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von αβ-Dibenzoylstyrol $C_6H_5.CO.C(C_6H_5):CH.CO.C_6H_5$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 430). Bei zweistündigem Stehen von Desylacetophenon mit Vitriolöl (SMITH, *Soc.* 57, 645). $C_6H_5.CO.CH(C_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5 = C_{22}H_{16}O + H_2O$. Beim Behandeln von Chlortriphenylfuran mit Natriumamalgam (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 674). — Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. Wird durch Kochen mit Fuselöl und Natrium in einen Körper $C_{22}H_{22}O$ (?) (flüssig; Siedep.: 290—300° bei 75 mm) übergeführt.

Triphenylchlorfuran $C_{22}H_{15}ClO = \begin{matrix} C_6H_5.C - CCl \\ C_6H_5.\ddot{C}.O.\ddot{C}.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Stehen von αβ-Dibenzoylstyrol mit konc. alkoholischer Salzsäure (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 430). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°.

14. αβ-Dicumyl-α'-Phenylfuran $C_{28}H_{28}O = \begin{matrix} (CH_3)_2CH.C_6H_4.C - CH \\ (CH_3)_2CH.C_6H_4.\ddot{C}.O.\dot{C}.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Man lässt eine Lösung von Phenacyldesoxycuminoïn $C_3H_7.C_6H_4.CO.CH(CH_2.CO.C_6H_5).C_6H_4.C_3H_7$ in Vitriolöl einige Stunden lang stehen (SMITH, *B.* 26, 64). — Dünne Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 85°. Leicht löslich in warmem Aether, Eisessig, Alkohol und Benzol.

15. Tetraphenylfuran, Lepiden $C_{28}H_{20}O = \begin{matrix} C_6H_5.C \;\; . \;\; C.C_6H_5 \\ C_6H_5.\ddot{C} \quad \ddot{C}.C_6H_5 \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Benzil und einem Oele, bei 7—8stündigem Erhitzen von (1 Thl.) Benzoïn mit ($1\frac{1}{2}$ Thl.) bei +8° gesättigter Salzsäure auf 140° (ZININ, *Z.* 1867, 313). Das Produkt der Einwirkung wird vom Oele und von Benzil, durch Waschen mit Aether, befreit. Bei 2stündigem Erhitzen auf 130—140° von 1 Thl. Hydrooxylepiden $C_{28}H_{22}O_2$ mit 10 Thln. Salzsäure (bei 8° gesättigt) (MAGNANINI, ANGELI, *G.* 19, 269). — Schuppen. Schmelzp.: 175°. Verdampft bei 220°. Unlöslich in Wasser. Löslich in 170 Thln. kochendem Alkohol. in 52 Thln. Aether bei 17°, in 28 Thln. kochendem Eisessig, in 8 Thln. kaltem Benzol. Wird von kochendem alkoholischen Kali nicht angegriffen. Bei der Reduktion entstehen Diphenyloxäthylamin und eine isomere Base $C_{14}H_{15}NO$. Salpetersäure oder Chromsäure oxydiren zu Oxylepiden $C_{28}H_{20}O_2$. Ebenso wirkt Chlor; Brom erzeugt Dibromlepiden. Mit PCl_5 wird Dichlorlepiden erhalten.

Chlorlepiden $C_{28}H_{19}ClO$. *B.* Bei 24stündiger Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Dichlorlepiden (DORN, *A.* 153, 355). — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 143—146°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Dichlorlepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine kochende Lösung von Lepiden in Essigsäure wird Dibenzoylstilben gebildet (ZININ, *Ж.* 7, 333). Dichlorlepiden entsteht nur beim Erhitzen gleicher Theile Lepiden und PCl_5 (ZININ, *Ж.* 5, 22). — Nadeln. Schmelzp.: 169°. 1 Thl. löst sich in 20 Thln. kochender Essigsäure, in 66 Thln. kochendem Alkohol (von 95%), leicht in Aether.

Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Lepiden oder Dibenzoylstilben und beim Behandeln von Dichloroxylepiden mit Essigsäure und Zink entsteht nach DORN (*A.* 153, 355) ein Dichlorlepiden, das in Nadeln oder Spiefsen krystallisirt, bei 156° schmilzt und sich ziemlich leicht in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Aether löst. Von Natriumamalgam wird es in Chlorlepiden übergeführt. Es ist wahrscheinlich identisch mit dem Dichlorlepiden von ZININ.

Isodichlorlepiden $C_{28}H_{18}Cl_2O$. *B.* Entsteht, neben Hydrodichloroxylepiden, beim Kochen einer Lösung von nadelförmigem Dichloroxylepiden (Schmelzp.: 202°) (ZININ, *Ж.* 7, 331) oder von schwer löslichem Dichloroxylepiden in Essigsäure mit Zink (ZININ, *Ж.* 7, 194). — Nadeln. Schmelzp.: 166°. Löslich in 174 Thln. Alkohol (von 95%) und in

12,5 Thln. kochender Essigsäure. Löslich in Aether. Geht bei der Oxydation in nadelförmiges Dichloroxylepiden über.

Pentachlorlepiden $C_{28}H_{15}Cl_5O$. *B.* Aus Dibenzoylstilben und überschüssigem PCl_5 bei 200° (DORN, *A.* 153, 355). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 186°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, leicht in Benzol.

Hexachlorlepiden $C_{28}H_{14}Cl_6O$. *B.* Aus Dichloroxylepiden und PCl_5 bei 200° (DORN). — Gelb, amorph. Schmelzp.: 80—99°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Oktochlorlepidin $C_{28}H_{12}Cl_8O$. *D.* Aus Dichlorlepiden und PCl_5 bei 200° (DORN). — Orangegelb, amorph. Schmelzp.: 97°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dibromlepidin $C_{28}H_{18}Br_2O$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von Lepiden in Essigsäure mit Brom (ZININ, *Z.* 1867, 315). Entsteht, neben Hydrodibromoxylepiden, beim Behandeln von nadelförmigem Dibromoxylepiden mit Zink und Essigsäure (ZININ, *Ж.* 7, 330). — Blättchen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 190° (ZININ), 185° (BERLIN, *A.* 153, 131). Löslich in 410 Thln. Alkohol (von 94%), in 44 Thln. kochender und in 66 Thln. kalter Essigsäure (spec. Gew. = 1,0659), in 50 Thln. Aether.

Isolepiden $C_{27}H_{20}O$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Dibenzoylstilben (ZININ, *Ж.* 5, 20; JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 689). $C_{28}H_{20}O_2 = C_{27}H_{20}O + CO$. Das Produkt wird mit Aether gewaschen, erst aus alkoholischem Kali und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der Aether nimmt Oxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ auf. — Tafeln. Schmelzpunkt: 150°. Nicht unzersetzt flüchtig. Löslich in 18 Thln. kochendem Alkohol (von 95%). Löslich in 2 Thln. kochender Essigsäure (ZININ, *J.* 1877, 394). Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Dihydroisolepiden $C_{28}H_{22}O$ und von Natriumamalgam zu Tetrahydroisolepiden reducirt. Oxydationsmittel erzeugen Oxyisolepiden und zuletzt Benzophenon.

Dihydroisolepiden $C_{27}H_{22}O$ (?). *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 1 Thl. Isolepiden in 5—6 Thln. Eisessig mit Zinkstaub. Das Produkt wird in Wasser gegossen, der Niederschlag mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (ZININ, *J.* 1877, 394). — Kleine, rechtwinkelige Prismen. Schmelzp.: 182°. Löslich in 125 Thln. kochendem Alkohol (von 95%). Sehr wenig löslich in Aether. Wird von Chromsäure und PCl_5 schwerer angegriffen als Isolepiden.

Tetrahydroisolepiden. *B.* . Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine kochende, alkoholische Lösung von Isolepiden (ZININ). — Scheidet sich, aus der ätherischen Lösung, als weiche, harzige Masse ab, die sich bald zu krystallinischen Klümpchen umbildet. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, etwas weniger in Aether. Wird von Chromsäure, in essigsaurer Lösung, schon in der Kälte, in Dihydroisolepiden übergeführt.

B. Alkohole.

1. Furanmethylol, Furfurancarbinol, Furfuralkohol $C_5H_6O_2$ = $\overset{\ulcorner O \urcorner}{CH.C}.CH_2.OH$ / $\dot{C}H:\dot{C}H$

B. Bei der Reduktion von Furfurol $C_5H_4O_2$ mit alkoholischem Kali (ULRICH, *J.* 1860, 269) oder mit Natriumamalgam (BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 275), in, durch Essigsäure, schwach sauer erhaltener Lösung (BAEYER, *B.* 10, 357). — *D.* Man vermischt 10 ccm Furfurol mit 5 g KOH (durch Alkohol gereinigt), gelöst in 10 ccm H_2O, löst das sich bald ausscheidende Oel durch Zusatz von möglichst wenig Wasser, sättigt die Lösung mit CO_2 und schüttelt mit Aether aus (H. SCHIFF, *A.* 239, 374). Man schüttelt 70 ccm Furfurol mit einer Lösung von 35 g NaOH in 70 g Wasser, lässt das Gemisch nicht über 60—70° warm werden, verdünnt dann mit Wasser, sättigt mit CO_2 und destillirt die, auf ca. 140° erhitzte, Lösung im Dampfstrom. Aus dem Destillat scheidet man, durch Zusatz von Potasche, den gröfsten Theil des Furanmethylols ab, hebt dieses ab und destillirt den Rückstand nochmals im Dampfstrom (WISSELL, TOLLENS, *A.* 272, 293). — Oel. Siedep.: 168—170°; spec. Gew. = 1,1355 bei 20° (W., T.). Spec. Gew. = 1,12824 bei 22,7°/4°; Brechungsvermögen: GENNARI, *G.* 24 [1] 253. Etwas löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich mit Salzsäure grün. Wird durch Säuren rasch zersetzt. Beim Erhitzen mit festem Aetzkali entsteht Bernsteinsäure, neben CO_2, Ameisensäure und Essigsäure. Reiner Furfuralkohol röthet nicht Anilinacetat.

Methylfuryläther $C_6H_8O_2 = C_5H_5O_2.CH_3$. *B.* Man versetzt, unter Kühlung, 15 g Furfuralkohol und 24 g CH_3J mit 10 g festem KOH und kocht zuletzt einige Zeit lang

(Wissell, Tollens, *A.* 272, 297). — Flüssig. Siedep.: 134—136°; spec. Gew. = 1,0318 bei 20°.

Aethylfuryläther $C_7H_{10}O_2 = C_5H_5O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 148—150°; spec. Gew. = 0,9884 bei 20° (Wissell, Tollens).

Propylfuryläther $C_8H_{12}O_2 = C_5H_5O_2.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 164—168°; spec. Gew. = 0,9722 bei 20° (Wissell, Tollens).

Furylisoamyläther $C_{10}H_{16}O_2 = C_5H_5O_2.C_5H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 196—198° (Wissell, Tollens).

Furylnitrit. Unbeständiges Oel, erhalten durch Eintröpfeln von Glycerintrinitrat in Furfuralkohol (Bertoni, *G.* 24 [2] 21).

Furylacetat $C_7H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_5H_5O$. Oel. Siedep.: 175—177°; spec. Gew. = 1,1175 bei 20° (Wissell, Tollens, *A.* 272, 303).

Furylbenzoat $C_{12}H_{10}O_3 = C_7H_5O_2.C_5H_5O$. Schweres Oel. Siedep.: 270—275°; spec. Gew. = 1,1766 bei 20° (Wissell, Tollens).

Anilid $C_{11}H_{11}NO$. *B.* Beim Versetzen einer ziemlich verdünnten, wässrigen Lösung von Furfuralkohol mit Anilin (H. Schiff, *B.* 19, 2154). — Gelbe Flocken. Sehr löslich in Alkohol. Beim Versetzen einer mäfsig koncentrirten, alkoholischen Lösung mit salzsaurem Anilin scheiden sich rothgrüne Schuppen $C_{11}H_{11}NO + C_6H_5(NH_2).HCl$ ab.

2. Furanpropylol, Aethylfurfurancarbinol $C_7H_{10}O_2 = C_4H_3O.CH(C_2H_5).OH$. *B.* Beim Zusammenbringen von Furfurol mit Zinkäthyl und Zerlegen des gebildeten Additionsproduktes, nach drei Tagen, mit Wasser (Pawlinow, Wagner, *B.* 17, 1968). $C_5H_4O_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_4H_3O.CH(C_2H_5).OZnC_2H_5$ und $C_4H_3O.CH(C_2H_5).OZnC_2H_5 + H_2O = C_7H_{10}O_2 + Zn(OH)_2 + C_2H_6$. — Gewürzhaft riechende Flüssigkeit. Siedep.: 180° bei 749 mm. Spec. Gew. = 1,066 bei 0°; = 1,053 bei 15,5°/0°. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht kein Essigester, sondern Kohlenwasserstoffe. Verhalten gegen Anilin s. Aminophenylfuromethan.

3. Furanphenopropylol, γ-Furfur-β-Phenylpropylalkohol $C_{13}H_{14}O_2 = C_4H_3O.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.OH$. *B.* Beim Schütteln einer wässrigen Lösung von γ-Furfur-β-Phenylpropylaminhydrochlorid mit $AgNO_2$ (Freund, Immerwahr, *B.* 23, 2852). — Flüssig.

C. Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

Isomere Säuren s. Bd. I, S. 626.

1. Brenzschleimsäure, Pyroschleimsäure $C_5H_4O_3 = \begin{matrix} CH\,.\,CH \\ \ddot{C}H.O.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Bei der trockenen Destillation der Schleimsäure: $C_6H_{10}O_8 = C_5H_4O_3 + CO_2 + 3H_2O$ (Houton, *A. ch.* [2] 9, 365), der Dehydroschleimsäure [$C_6H_4O_5 = CO_2 + C_5H_4O_3$] (Heinzelmann, *A.* 193, 184) (Darstellung von Brenzschleimsäure) oder der Isozuckersäure $C_6H_{10}O_8$ (Tiemann, *B.* 17, 249). Durch Behandeln von Furfurol mit Silberoxyd (Schwanert, *A.* 116, 257) oder mit alkoholischem Kali (Ulrich, *J.* 1860, 269). — *D.* Man tröpfelt 10,5 g $KMnO_4$, gelöst in 400 g H_2O, in ein auf 20° gehaltenes Gemisch aus 9,6 g Furfurol, 26 g KHO und 400 g H_2O (Volhard, *A.* 261, 380). Man neutralisirt die abfiltrirte Lösung nahezu, engt ein, übersättigt dann mit HCl und schüttelt mit Aether aus (vgl. Limpricht, *A.* 165, 279; Bieler, Tollens, *A.* 258, 120; Schiff, *A.* 239, 374; 261, 255).

Lange Blätter. Monokline (Negri, *G.* 26 [1] 74) Prismen. Schmelzp.: 132,6—134,3° (kor.) (Schwanert, *A.* 116, 261); 132,5—133° (Hill, *Am.* 3, 38). Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 385. Mol.-Verbrennungswärme = 494,4 Cal. bei konst. Vol. (Berthelot, Rivals, *A. ch.* [7] 7, 35). Molekularbrechungsvermögen = 42,08 (Kanonnikow, *J. pr.* [2] 31, 347; Gennari, *G.* 24 [1] 248). Sublimirt schon bei 100° in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in 28 Thln. Wasser von 15° (Houton), in 4 Thln. kochendem Wasser (Trommsdorff, *Gm.* 5, 474). Giebt mit Eisenchlorid einen rothgelben Niederschlag. Die mit wenig Isatin versetzte Lösung in Vitriolöl färbt sich, beim Erwärmen, violettblau (V. Meyer, *B.* 16, 1477). Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk, in CO_2 und Tetrol C_4H_4O. Beim Destilliren von Brenzsteinsäure mit Chlorzink-Ammoniak und Kalk entstehen Tetrol und Pyrrol. Beim Destilliren von Brenzschleimsäure mit Anilin, $ZnCl_2$ und CaO wird α-Naphtylamin gebildet. Verbindet sich direkt mit 4 Atomen trockenen Broms. Bei der Einwirkung von (4 Atomen) Brom auf eine wässrige Brenzschleimsäurelösung, in der Kälte, entsteht $C_4H_4O_3$ (Fumarsäurealdehyd?)

$= C_5H_4O_3 + 4Br + 2H_2O - 4HBr - CO_2$. Dampft man aber die Lösung ein, so wird Fumarsäure gebildet. Mit überschüssigem Brom erhält man Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ $= C_5H_4O_3 + 8Br + 2H_2O - CO_2 - 6HBr$. Ebenso wirkt Chlor.

Salze: BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 285. — $Na.C_5H_3O_3$. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in Schuppen gefällt. — $K.C_5H_3O_3$. Schuppen. — $Ca(C_5H_3O_3)_2$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_5H_3O_3)_2$. Sehr kleine Krystalle, löslich in Wasser und Weingeist (SCHWANERT). — $Pb(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu(C_5H_3O_3)_2 + 3H_2O$. Kleine grüne Krystalle, in heifsem Wasser löslicher als in kaltem. — $Ag.C_5H_3O_3$. Blättchen.

Methylester $C_6H_6O_3 = C_5H_3O_3.CH_3$. Siedep.: 181,3° (kor.); spec. Gew. = 1,178 58 bei 21,4°/4°; Brechungsvermögen: μ_D = 1,487 06 (GENNARI, *G.* 24 [1] 253).

Aethylester $C_7H_8O_3 = C_5H_3O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Brenzschleimsäure, dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols und HCl (MALAGUTI, *A.* 25, 276; vgl. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 11, 1840). — Blätter; Schmelzp.: 34°; Siedep.: 195° (i. D.) bei 706 mm (HILL). Spec. Gew. = 1,117 38 bei 20,8°/4°; Brechungsvermögen μ_D = 1,479 66 (GENNARI). Unlöslich in Wasser. Versetzt man den Aethylester mit 2 Atomen Brom, so entsteht das Dibromid $C_7H_8O_3.Br_2$, neben dem Tetrabromid $C_7H_8O_3.Br_4$, indem ein Theil des Aethylesters frei bleibt.

Ester $C_8H_{10}O_3 = C_5H_3O_3.C_3H_7$. a. Propylester. Flüssig. Siedep.: 210,9° (kor.); spec. Gew. = 1,07454 bei 25,9°/4°; Brechungsvermögen μ_D = 1,473 70 (GENNARI).

b. Isopropylester. Siedep.: 198,6° (kor.); spec. Gew. = 1,065 48 bei 23,7°/4°; Brechungsvermögen μ_D = 1,46815 (GENNARI).

Isobutylester $C_9H_{12}O_3 = C_5H_3O_3.CH_2.CH(CH_3)_2$. Siedep.: 220,8—222,6° (kor.); spec. Gew. = 1,038 26 bei 27,5°/4°; Brechungsvermögen μ_D = 1,467 55 (GENNARI).

Brenzschleimsäurechlorid $C_5H_3O_2.Cl = C_4H_3O.COCl$. *B.* Aus Brenzschleimsäure und PCl_5 (LIÈS-BODART, *A.* 100, 327). — Siedep.: 170°.

Amid $C_5H_5NO_2 = C_5H_3O_2.NH_2$. *B.* Aus Brenzschleimsäurechlorid und NH_3 (LIES, *A.* 100, 237). Aus Brenzschleimsäureäthylester und NH_3 (SCHWANERT, *A.* 116, 282). Entsteht nicht beim Erhitzen von brenzschleimsaurem Ammoniak. Bei der trockenen Destillation von isozuckersaurem Ammoniak oder Isozuckersäureamid (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 19, 1277). $(OH)_4.C_4H_4.(CO.NH_2)_2 = C_5H_5NO_2 + CO_2 + NH_3 + 2H_2O$. — Warzige Krystalle. Sublimirt in Nadeln, theilweise schon bei 100°. Schmelzp.: 141—142° (WALLACH, *A.* 214, 227). Nimmt, bei 0°, 4 At. Brom auf. Versetzt man das Amid mit Bromwasser und giebt dann Natronlauge zur Lösung, so entsteht eine charakteristische dunkelblaue Färbung (SAUNDERS, *Am.* 15, 135). Versetzt man eine wässrige Lösung des Amids mit 2 At. Brom und dann mit stark überschüssigem Phenylhydrazin (gelöst in Wasser), so entsteht ein Körper $C_{11}H_{11}N_3O_2$ (SAUNDERS).

Tetrabromid $C_5H_5Br_4NO_2 = \begin{matrix} CHBr & CHBr \\ \dot{C}HBr.O.\dot{C}Br.CO.NH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen bei 0° von 1 Thl. Brenzschleimsäureamid in 3,6 Thle. Brom (SAUNDERS, *Am.* 15, 133). — Krystalle (aus Essigäther). Schmilzt; unter Zersetzung, gegen 121°. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Alkohol wird Brenzschleimsäureamid regenerirt. Beim Stehen mit alkoholischem Natron wird $\beta\gamma$-Dibrombrenzschleimsäure gebildet.

MALAGUTI (*Compt. rend.* [1846] 22, 856) beschreibt ein in vierseitigen Säulen krystallisirendes Amid $C_5H_5NO_2$, das sich in Wasser, Weingeist und Aether löst und bei 130 bis 132° schmilzt. Die Darstellung dieses Amids ist nicht angegeben.

Aethylamid $C_7H_9NO_2 = C_4H_3O.CO.NH(C_2H_5)$. *B.* Aus Brenzschleimsäureäthylester und Aethylamin (WALLACH, *A.* 214, 229). — Dickes Oel. Siedep.: 258° (kor.).

Aethylamidchlorid $C_7H_9NOCl_2 = C_4H_3O.CCl_2.NH(C_2H_5)$. *B.* Aus dem Aethylamid und PCl_5 (WALLACH). — Krystalle.

Anilid $C_{11}H_9NO_2 = C_4H_3O.CO.NH.C_6H_5$. Silberglänzende Blätter und Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123,5° (SCHIFF, *A.* 239, 367).

Pyromykursäure $C_7H_7NO_4 = C_4H_3O.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Tritt im Harne von Hunden auf, die mit Furfurol gefüttert werden (JAFFÉ, COHN, *B.* 20, 2312). — Vierseitige Prismen oder dicke Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 165°. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, glatt in Glycin und Brenzschleimsäure. — $Ba(C_7H_6NO_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in silberglänzenden Blättchen gefällt.

Pyromykursaurer Harnstoff s. Bd. I, S. 1294.

Pyromucinornithursäure $(C_4H_3O.CO.NH)_2.C_4H_7.CO_2H$ (?) s. Bd. II, S. 2111.

Nitril $C_5H_3NO = C_4H_3O.CN$. *B.* Aus dem Amid mit PCl_5 (WALLACH, *A.* 214, 227)

oder PCl_5 (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 14, 1058). Man erwärmt Furfurol gelinde mit $NH_2.OH$, behandelt, das Produkt mit warmem Aether, löst den, nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibenden, Rückstand in warmem Essigsäureanhydrid und neutralisirt sofort mit Sodalösung (DOUGLAS, *B.* 25, 1313; PINNER, *B.* 25, 1415). — Flüssig. Siedep.: 146—148°.

Furfuriminoäthyläther $C_7H_9NO_2 = C_4H_3O.C(NH).OC_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Brenzschleimsäurenitril mit (1 Mol.) Alkohol und Salzsäuregas (PINNER, *B.* 25, 1416). — Oel. Siedep.: 180—181°. — $C_7H_9NO_2.HCl$. Körner. Schmilzt bei 106°, dabei in Brenzschleimsäureamid und C_2H_5Cl zerfallend. Mit Hydrazin entstehen, in der Kälte, Furylhydrazidin $C_5H_7N_3O$, Difurylhydrazidin $C_{10}H_{10}N_4O_2$ und Difurylimidin $C_{10}H_9N_3O_2$. Beim Erwärmen mit Hydrazin entsteht Difuryldihydrotetrazin $C_{10}H_8N_4O_2$.

Diacetylderivat $C_{14}H_{13}N_3O_4 = C_{10}H_7N_3O_2.(C_2H_3O)_2$. Platten (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 138° (PINNER, CARO). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Furylhydrazidin $C_5H_7N_3O = C_4H_3O.C(NH).NH.NH_2$. *B.* Entsteht, neben Difurylhydrazidin und Difuryldihydrotetrazin, bei 24stündigem Stehen von (1 Mol.) Hydrazinsulfat mit der äquivalenten Menge Kalilauge (von 33 %) und (1 Mol.) Furfuriminoäther (und wenig Alkohol) (PINNER, CARO, *B.* 28, 466). — Mit HNO_2 entsteht Furyltetrazotsäure $C_5H_4N_4O$. Beim Abdampfen mit N_2H_4 entsteht Difuryldihydrotetrazin. — Pikrat $C_5H_7N_3O.C_6H_3N_3O_7$. Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 164°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzylidenfurylhydrazidin $C_{12}H_{11}N_3O = C_4H_3O.C(NH).NH.N:CH.C_6H_5$. *B.* Bei 48stündigem Stehen von Furylhydrazidin, gelöst in Aether, mit Benzaldehyd (PINNER, CARO, *B.* 28, 467). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol.

Furyltetrazotsäure $C_5H_4N_4O = C_4H_3O.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N:N}{\diagdown NH.N}$. *B.* Aus Furylhydrazidin, $NaNO_2$ und HCl (PINNER, CARO, *B.* 28, 467). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 199° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. — $NH_4.C_5H_3N_4O$. Prismen. Schmilzt bei 118° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Difurylhydrazidin $C_{10}H_{10}N_4O_2 = C_4H_3O\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NHNH \diagdown}{\diagdown NH.NH \diagup}C.C_4H_3O$. *B.* Bei 4—5tägigem Stehen von (2 Mol.) Furfuriminoäther mit ($1^1/_3$ Mol.) Hydrazinsulfat (+ Kalilauge) (PINNER, CARO, *B.* 28, 468). Man extrahirt mit Aceton, verdunstet die Acetonlösung, behandelt den Rückstand mit verd. Essigsäure und fällt die Lösung durch K_2CO_3. — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Sehr leicht löslich in Säuren, leicht in Aceton, schwer in Alkohol. Zerfällt, mit Säuren, leicht in NH_3 und Difuryltriazol. Mit HNO_2 entsteht Furoyl-Furylhydrazidin $C_{10}H_9N_3O_3$. — $C_{10}H_{10}N_4O_2.2HCl.PtCl_4$. Lange, gelbe Prismen. Schmilzt bei 238° unter Zersetzung.

Furoyl-Furylhydrazidin $C_{10}H_9N_3O_3 = C_4H_3O.C(NH).NH.NH.CO.C_4H_3O$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von (1 Mol.) Difurylhydrazidin, gelöst in HCl (von 3 %), mit (2 Mol.) $NaNO_2$ (PINNER, CARO, B 28, 469). Man löst den abfiltrirten Niederschlag in Wasser und fällt mit K_2CO_3. — Prismen (aus Alkohol). Zerfällt, bei 120°, in H_2O und Difuryltriazol. Leicht löslich in Säuren.

Difuryltriazol $C_{10}H_7N_3O_2 = C_4H_3O.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N \diagdown}{\diagdown NH.N \diagup}C.C_4H_3O$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Kochen von (1 Thl.) Difurylhydrazin mit (5 Thln.) Eisessig (PINNER, CARO, *B.* 28, 469). Man fällt mit Wasser. Beim Erhitzen von Furol-Furylhydrazidin auf 120° (P., C.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol.

Acetylderivat $C_{12}H_9N_3O_3 = C_{10}H_6N_2O_2.N.C_2H_3O$. Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 120° unter Zersetzung (PINNER, CARO).

Difuryldihydrotetrazin $C_{10}H_8N_4O_2$. a. Derivat $C_4H_3O{\cdot}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N \quad N \diagdown}{\diagdown NH.NH \diagup}C.C_4H_3O$. *B.* Man versetzt ($1^1/_3$ Mol.) Hydrazin mit (1 Mol.) Furfuriminoäther und wenig Alkohol, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt und erwärmt das Filtrat auf 100°, unter Ersatz des verdampfenden Wassers (PINNER, CARO, *B.* 28, 470). — Feine, gelbe Nadeln. Schmilzt bei 208° unter Rothfärbung. Schwer löslich in Benzol und kaltem Alkohol. Geht, beim Kochen mit HCl, in Difurylisodihydrotetrazin über. Oyxdirt sich leicht zu Difuryltetrazin $C_{10}H_6N_4O_2$.

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}N_4O_4 = C_{10}H_6N_4O_2.(C_2H_3O)_2$. Krystalle (aus Alkohol + Essigester). Schmelzp.: 197° (PINNER, CARO). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Difuryltetrazin $C_{10}H_6N_4O_2 = C_4H_3O.C\langle{N.N \atop N:N}\rangle C.C_4H_3O$. *B.* Beim Behandeln von Difuryldihydrotetrazin mit $FeCl_3$ (PINNER, CARO, *B.* 28, 471). — Rothe Nadeln. Schmelzpunkt: 195°. Leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$ und CS_2, schwer in Alkohol. Wird von Zinkstaub (+ Essigsäure) zu Difuryldihydrotetrazin reducirt.

b. Isoderivat $C_4H_3O.C\langle{N.NH \atop NH.N}\rangle C.C_4H_3O$. *B.* Bei $1^1/_2$stündigem Kochen von (1 Thl.) Difuryldihydrotetrazin mit (10 Thln.) konc. HCl (PINNER, CARO, *B.* 28, 472). Man fällt mit K_2CO_3. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 245°.

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}N_4O_4 = C_{10}H_6N_4O_2.(C_2H_3O)_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 166° (PINNER, CARO). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Difurylimidin $C_{10}H_9N_3O_2 = C_4H_3O.C.N_3H_3.C.C_4H_3O$. *B.* Man versetzt Furfuriminoäther mit wenig überschüssigem Hydrazin (und etwas Alkohol), filtrirt, nach 12 Stunden, und lässt das Filtrat 4—6 Wochen stehen (PINNER, CARO, *B.* 28, 472). Man löst den gebildeten Niederschlag in Essigsäure (von 4 %) und fällt die filtrirte Lösung durch K_2CO_3. — Lange, flache Nadeln und Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in Aceton, sehr schwer in kaltem Alkohol. — $(C_{10}H_9N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Additionsprodukte der Schleimsäure. **Aethylester des Tetrachlorids** $C_7H_8Cl_4O_3 = {CHCl.CCl.CO_2.C_2H_5 \atop CHCl.CHCl>O}$. *B.* Entsteht, neben etwas δ-Chlorbrenzschleimsäureester, beim Einleiten von Chlor in abgekühlten Brenzschleimsäureester (MALAGUTI, *l. c.* und *A.* 32, 41; HILL, JACKSON, *Am.* 12, 25). — Oel; spec. Gew. = 1,496 bei 19,5°. Siedepunkt: 152—153° bei 15 mm (H., J.). Liefert mit alkoholischem Kali βγ-Dichlorbrenzschleimsäure.

Tetrabromid $C_5H_4O_3.Br_4 = {CHBr.CBr.CO_2H \atop CHBr.CHBr>O}$. *B.* Aus Brenzschleimsäure und trockenem Brom (TÖNNIES, *B.* 11, 1086). — Krystalle (aus Ligroïn oder wasserfreiem Aether). Schmilzt bei 159—160° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, wird von heifsem heftig zersetzt unter Entwickelung von CO_2 und HBr. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Ligroïn. Reduktionsmittel erzeugen Brenzschleimsäure. Verdünnte Chromsäurelösung oxydirt zu Dibrombernsteinsäure, CO_2 und HBr. Alkoholisches Kali spaltet in Dibrombrenzschleimsäure und HBr.

Aethylester $C_7H_8Br_4O_3 = C_5H_3Br_4O_3.C_2H_5$. *B.* Aus Brenzschleimsäureäthylester und trockenem Brom (TÖNNIES). — Krystalle; schmilzt bei 46—48° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Reduktionsmittel erzeugen Brenzschleimsäureester.

Tetrabromid des Amids s. S. 698.

Chlorbrenzschleimsäure $C_5H_3ClO_3$. a. δ-Säure. *B.* Beim Einleiten von 1 Mol. Chlor in, auf 140° erhitzten, Brenzschleimsäureester (HILL, JACKSON, *Am.* 12, 26). Man giefst das Produkt allmählich in überschüssiges, alkoholisches Natron, wobei sich chlorbrenzschleimsaures Salz ausscheidet, das man durch HCl zerlegt. Etwaige Beimengungen entfernt man durch Lösen der Säure (1 Thl.) in (20 Thln.) Wasser und genügend NH_3 und Versetzen mit $BaCl_2$. Die beigemengten Säuren werden dadurch gefällt. — Blättchen. Schmelzp.: 176—177°. Die wässrige Lösung hält bei 19,5° 0,28 % Säure. Wird durch Bromwasser oder beim Kochen mit verd. HNO_3 zu Fumarsäure oxydirt. — $K.\bar{A}$. Nadeln oder Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 19,5° 1,12 % wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Die wässrige Lösung hält bei 19,5° 5,67 % wasserfreies Salz.

Aethylester $C_7H_7ClO_3 = C_5H_2ClO_3.C_2H_5$. Erstarrt und schmilzt bei 1—2°; Siedep.: 216—218° (H., J.).

Amid $C_5H_4ClNO_2 = C_5H_2ClO_2.NH_2$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 154 bis 155° (JACKSON, HILL, *Am.* 12, 30). Leicht löslich in heifsem Wasser.

b. β-Säure. *B.* Bei 8—10stündigem Kochen einer stets ammoniakalisch gehaltenen Lösung von βδ-Dichlorbromschleimsäure mit Zinkstaub (HILL, JACKSON, *Am.* 12, 32). Man übersättigt die filtrirte Lösung mit verd. H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure neutralisirt man mit NH_3 und fällt beigemengte Dichlorbrenzschleimsäure durch $CaCl_2$ aus. Entsteht auch bei anhaltendem Behandeln von βγ-Dichlorbrenzschleimsäure mit Natriumamalgam. — Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 145—146°. Die wässrige Lösung hält bei 19,8° 0,8 % Säure. Wird, durch Kochen mit verd. HNO_3, zu Chlorfumarsäure oxydirt. Mit Bromwasser entsteht Chlormucobromsäure $C_4H_2ClBrO_3$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen (aus kalten Lösungen). Scheidet sich, aus

heifsen Lösungen, in wasserfreien Prismen aus. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 19,5° 3,11 % wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange Prismen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 19,1° 2,03 % wasserfreies Salz.

Aethylester $C_7H_7ClO_3 = C_5H_2ClO_3.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 29—30°; Siedep.: 217° (i. D.) bei 764 mm (H., J.).

Dichlorbrenzschleimsäureamid $C_5H_3Cl_2NO_2 = C_5HCl_2O_2.NH_2$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 176—177° (Hill, Jackson). Schwer löslich in heifsem Wasser.

Dichlorbrenzschleimsäure $C_5H_2Cl_2O_3 = C_4HCl_2O.CO_2H$. a. $\beta\gamma$-Säure. *B.* Beim Behandeln des Tetrachlorids des Brenzschleimsäureäthylesters mit (etwas mehr als 3 Mol.) alkoholischem Kali (Denaro, *G.* 16, 334; Hill, Jackson, *Am.* 12, 38). — Nadeln. Schmelzpunkt: 167—168°. Die wässrige Lösung hält bei 19,5° 0,27 % Säure. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser, schwer in kaltem Benzol oder $CHCl_3$. Wird von Bromwasser, schon in der Kälte, zu Mucochlorsäure $C_4H_2Cl_2O_3$ oxydirt. Beim Kochen mit verd. HNO_3 entstehen Mucochlorsäure und Dichlormaleïnsäure. Wird von Zinkstaub und NH_3 nicht angegriffen. Beim Behandeln mit Natriumamalgam (bei 100°) entsteht allmählich β-Chlorbrenzschleimsäure.

Salze: Hill, Jackson. — $K.\bar{A}$. Ziemlich schwer lösliche Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln (aus kalten Lösungen). Die wässrige Lösung hält bei 19,5° 1,21 % wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Die wässrige Lösung hält bei 19,5° 0,46 % wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. Krystallisirt unzersetzt aus heifsem Wasser.

Aethylester $C_7H_6Cl_2O_3 = C_5HCl_2O_3.C_2H_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 63—64° (Hill, Jackson).

b. $\beta\delta$-Säure. *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht in kleiner Menge, wenn man Brenzschleimsäure bei 100° mit Chlor sättigt und dann destillirt (Hill, Jackson, *Am.* 12, 47). Entsteht, neben dem Chlorid der x-Säure, beim Destilliren des Additionsproduktes von Chlor an Brenzschleimchlorid. Das Tetrachlorid des Brenzschleimsäureesters liefert bei der Destillation an der Luft die Ester der $\beta\delta$- und x-Dichlorbrenzschleimsäure (H., J.). Der Ester der x-Säure ist fest und kann vom flüssigen Ester der $\beta\delta$-Säure abfiltrirt werden. Man verseift die Ester durch alkoholisches Natron und trennt die beiden Säuren durch NH_3 und $CaCl_2$, wobei nur das Salz der $\beta\delta$-Säure ausfällt. — Schiefe Prismen. Schmelzp.: 155—156°. Sublimirbar. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 19,5° 0,265 % Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, in heifsem $CHCl_3$ oder Benzol. Wird von Brom zu Dichloroxycrotonsäureanhydrid und dann zu Chlorfumarsäure oxydirt. Wird von Zinkstaub und NH_3 zu β-Chlorbrenzschleimsäure reducirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 19,5° 0,225 % wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Flache Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 19,5° 0,425 % wasserfreies Salz.

Aethylester $C_7H_6Cl_2O_3 = C_5HCl_2O_3.C_2H_5$. Schmilzt bei 2—3°; Siedep.: 116—118° bei 16 mm (H., J.).

Amid $C_5H_3Cl_2NO_2 = C_5HCl_2O_2.NH_2$. Lange Nadeln oder schiefe Prismen. Schmelzpunkt: 153—154° (H., J.).

c. x-Säure. *B.* Siehe die $\beta\delta$-Säure (Hill, Jackson, *Am.* 12, 112). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 197—198°. Die wässrige Lösung hält bei 19,5° 0,125 % Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Bromwasser zu Chlorfumarsäure oxydirt. Liefert eine Sulfonsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 19,5° 6,85 % wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 19,5° 1,575 % wasserfreies Salz.

Aethylester $C_7H_6Cl_2O_3 = C_5HCl_2O_3.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 72—73°. Siedep.: 122,5° bei 16 mm (H., J.).

Trichlorbrenzschleimsäure $C_5HCl_3O_3$. *B.* Man leitet durch Brenzschleimsäureester bei 145° (1 Mol.) Chlor, lässt dann auf 120° erkalten und sättigt bei dieser Temperatur mit Chlor. Das erhaltene Tetrachlorid des Chlorbrenzschleimsäureesters versetzt man mit alkoholischem Natron und zerlegt das ausgefällte Natriumsalz durch verd. HCl. Man reinigt die freie Säure durch Darstellung des Ammoniaksalzes (Hill, Jackson, *Am.* 12, 119). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 172—173°. Die wässrige Lösung hält bei 19,5° 0,13 % Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol. Bromwasser erzeugt Trichlorbromfuran C_4Cl_3BrO neben etwas Dichlormaleïnsäure. Verd. Salpetersäure wirkt langsam ein und erzeugt Dichlormaleïnsäure. Beim Kochen mit Schwefelsäure (von 50 %) entsteht Dichloroxycrotonsäureanhydrid. — $K.\bar{A}$. Feine Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen (aus heifsem Wasser). Die wässrige Lösung hält bei 19,5° 0,635 % wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus heifsem

Wasser). Die wässrige Lösung hält bei 19,5° 0,27 % wasserfreies Salz. — Ag.Ā. Niederschlag; kleine Nadeln (aus heifsem Wasser).

Aethylester $C_7H_5Cl_3O_3 = C_5Cl_3O_3.C_2H_5$. Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 62—63° (H., J.).

Amid $C_5H_2Cl_3NO_2 = C_5Cl_3O_2.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid der Säure und NH_3 (HILL, JACKSON, *Am.* 12, 123). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 160—161°. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Brombrenzschleimsäure $C_5H_3BrO_3$. a. 3-, β-Säure $\begin{matrix}CBr.CO_2H\\ \dot{C}H.\dot{C}H\end{matrix}>O$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Zinkstaub in eine kalte Lösung von 2 Thln. β- oder α-Dibrombrenzschleimsäure in 4 Thln. konc. NH_3 und 14 Thln. H_2O (HILL, SANGER, *A.* 232, 58). Man fällt die filtrirte Lösung mit HCl und reinigt die Säure durch Darstellung des Aethylesters (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 17, 43). — Feine verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 128—129°. Unzersetzt flüchtig. 100 Thle. der bei 20° gesättigten wässrigen Lösung halten 1,25 Thle. Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in CS_2 und Ligroïn. Verbindet sich nicht direkt mit trockenem Brom, sondern erzeugt damit β-Dibrombrenzschleimsäure. Beim Erwärmen mit überschüssigem, wässrigem Brom entsteht Mucobromsäure. Durch verd. HNO_3 wird Isobrommaleïnsäure gebildet.

Salze: HILL, SANGER, *A.* 232, 59. — Na.Ā. Kugelförmige Aggregate. Leicht löslich in Wasser. — K.Ā. Rechtwinkelige Täfelchen. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 1,73 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Unregelmäfsige Blättchen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 2,09 Thle. wasserfreies Salz. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_7H_7BrO_3 = C_5H_2BrO_3.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und H_2SO_4 (HILL, SANGER, *A.* 232, 61). — Prismen. Schmelzp.: 28—29°; Siedep.: 235 bis 236° (i. D.).

Amid $C_5H_4BrNO_2 = C_5H_2BrO_2.NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester dieser Säure mit koncentrirtem, wässrigem Ammoniak (HILL, SANGER, *A.* 232, 62). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Aether und in siedendem Chloroform, schwer in CS_2 und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

b. 5-, δ-Säure $\begin{matrix}CH:C.CO_2H\\ CH:CBr\end{matrix}>O$. *B.* Pyroschleimsäureäthylester nimmt direkt zwei Atome Brom auf. Behandelt man das Produkt mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht Brombrenzschleimsäure (R. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 11, 842. 1840), neben Pyroschleimsäure und Dibrompyroschleimsäure (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 14, 174). — *D.* Man lässt 36 g Brom dampfförmig auf 10 g Brenzschleimsäure bei 100 g allmählich einwirken und krystallisirt das Produkt aus heifsem Wasser um. Beigemengte Dibrombrenzschleimsäure entfernt man durch Lösen in NH_3 und Fällen mit $BaCl_2$ (HILL, SANGER, *A.* 232, 46). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 183—184° (H., S.); 185—186° (C., O.). Die bei 16,5° gesättigte, wässrige Lösung hält 0,22 % Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Vertheilt man die Säure in viel Wasser und leitet bromhaltige Luft durch das Gemisch, so entsteht fast nur Fumarsäure. $C_5H_3BrO_3 + Br_4 + 3H_2O = C_4H_4O_4 + 5HBr + CO_2$. Tröpfelt man aber Brom in das Gemisch von Brombrenzschleimsäure und Wasser, so resultiren: Fumarsäure, Dibrombernsteinsäure, Isodibrombernsteinsäure und Dibromfurantetrabromid $C_4H_2Br_6O$. Kalte, konc. Salpetersäure bewirkt Oxydation zu Maleïnsäure; beim Erhitzen mit verd. HNO_3 entsteht hauptsächlich Fumarsäure, neben wenig Maleïnsäure.

Salze: HILL, SANGER, *A.* 232, 48. — Na.Ā. Kleine Nadeln. — K.Ā. Unregelmäfsige, flache Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. 100 Thle. der bei 20° gesättigten, wässrigen Lösung halten 1,06 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. 100 Thle. der bei 18° gesättigten, wässrigen Lösung halten 3,36 Thle. wasserfreies Salz. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich schwer in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Täfelchen.

Aethylester $C_7H_7BrO_3 = C_5H_2BrO_3.C_2H_5$. *D.* Man digerirt 4 Thle. Brombrenzschleimsäure mit 4 Thln. absol. Alkohol und 3 Thln. Vitriolöl (HILL, SANGER, A. 232, 51). — Prismen. Schmelzp.: 17°; Siedep.: 235° (i. D.); spec. Gew. = 1,528 bei 20°.

Amid $C_5H_2BrO_2.NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von δ-brombrenzschleimsaurem Ammoniak im Ammoniakstrome (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 15, 114). Aus dem Aethylester dieser Säure und koncentrirtem, wässrigem Ammoniak bei 100°, im Rohr (HILL, SANGER, *A.* 232, 52). — Lange, glänzende Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 144—145°. Schwer

löslich in kaltem Wasser, CS_2 und Benzol, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in heifsem Benzol.

Tetrabromid der Säure $C_5H_3Br_5O_3$. *B.* Aus δ-Brombrenzschleimsäure und trocknen Bromdämpfen (Hill, Sanger, *A.* 232, 53). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 173°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Wasser sofort zersetzt. Liefert mit alkoholischem Natron Tribrombrenzschleimsäure und Tribromfuran.

Dibrombrenzschleimsäure $C_5H_2Br_2O_3$. Aus Brenzschleimsäuretrabromid und alkoholischem Kali (Tönnies, *B.* 11, 1088) entstehen zwei Dibrombrenzschleimsäuren. *D.* Man trägt pulverisirtes Brenzschleimsäuretetrabromid in einen bedeutenden Ueberschuss sehr koncentrirter, alkoholischer Natronlösung, unter Abkühlen, ein und filtrirt die gefällten Natronsalze ab. Der Niederschlag wird in H_2O gelöst und mit HCl gefällt. Die abfiltrirten, freien Säuren löst man in verdünntem (1 : 30) NH_3 und fällt durch $CaCl_2$ die β-Säure. Das Salz wird aus Wasser umkrystallisirt, dann durch HCl zerlegt und die freie Säure erst aus Wasser und dann aus Benzol umkrystallisirt. Das Filtrat vom Niederschlage des Calciumsalzes der β-Säure fällt man mit HCl und krystallisirt die freie Säure aus Wasser um (Hill, Sanger, *A.* 232, 67).

a. 3,4-, α-(βγ-)Säure $\begin{matrix} CBr : C.CO_2H \\ \vdots \quad\quad\quad \\ CBr{:}CH \end{matrix}{>}O$. Kleine Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 191 bis 192° (Canzoneri, Oliveri, *G.* 14, 177). Sublimirbar. 100 Thle. der wässrigen Lösung hatten bei 20° 0,22 Thle. Säure (Hill, Sanger, *A.* 232, 83). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in CS_2 und Ligroïn. Löst sich in Benzol leichter als Monobrompyroschleimsäure (Mono- und Dibrompyroschleimsäure können auch durch Darstellung der Baryumsalze getrennt werden). Sehr beständig: Chromsäurelösung ist ohne Wirkung; rauchende Salpetersäure wirkt langsam ein. Beim Kochen mit verdünnter HNO_3 entstehen Mucobromsäure und Dibrommaleïnsäure. Wird durch Zinkstaub + NH_3 zu β-Brombrenzschleimsäure reducirt. Trocknes Brom erzeugt, schon in der Kälte, Tribrombrenzschleimsäure. Mit Bromwasser entstehen Tetrabromfuran, das Anhydrid $C_4H_2Br_2O_2$ und Mucobromsäurebromid. Liefert, beim Glühen mit trocknem Kalkhydrat, β-Dibromfuran C_4H_2BrO.

Salze: Hill, Sanger, *A.* 232, 83. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Nicht sehr leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A}$. Flache Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 1,16 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Flache Nadeln (Canzoneri, Oliveri). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 0,35 Thle. wasserfreies Salz (H., S.). — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag (C., O.). Kleine Nadeln (H., S.).

Aethylester $C_7H_6Br_2O_3 = C_5HBr_2O_3.C_2H_5$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 67—68° (Hill, Sanger, *A.* 232, 85). Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

Amid $C_5H_3Br_2NO_2 = C_5HBr_2O_2.NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester dieser Säure und koncentrirtem, wässrigem Ammoniak bei 100° (Hill, Sanger, *A.* 232, 86). — Feine, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, spurenweise löslich in CS_2 und Ligroïn.

b. 3,5-, β-(βδ-)Säure $\begin{matrix} CBr{:}C \quad CO_2H \\ \vdots \quad\quad\quad \\ CH{:}CBr \end{matrix}{>}O$. *D.* Man vermischt Brenzschleimsäure mit 3 Mol. Brom, erwärmt, bis aller Bromwasserstoff entfernt ist, schüttelt hierauf mit kaltem Wasser und kocht dann mit Wasser. Die freie Säure wird in verd. NH_3 gelöst und durch $BaCl_2$ gefällt (Hill, Sanger, *A.* 232, 73). — Kleine, schiefe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 167—168°. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 0,28 Thle. Säure. Sehr schwer löslich in Ligroïn und CS_2, leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Benzol oder $CHCl_3$. Liefert, beim Erwärmen mit verdünnter HNO_3, Bromfumarsäure und mit Bromwasser Brommaleïnsäuredibromid $C_4HBr_3O_2$. Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure entsteht Brommaleïnsäure. Beim Kochen mit konc. HBr entsteht β-Bromoxycrotonsäureanhydrid $C_4H_3BrO_2$. Liefert, mit Zinkstaub und Ammoniak, β-Brombrenzschleimsäure.

Salze: Hill, Sanger, *A.* 232, 74. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Kurze Nadeln. Nicht sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A}$. Lange Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Prismen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 17° 0,30 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 16° 0,10 Thle. wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend.

Aethylester $C_7H_6Br_2O_3 = C_5HBr_2O_3.C_2H_5$. Kleine, flache Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 57—58°; Siedep.: 271—272° (HILL, SANGER, *A.* 232, 77). Schwer löslich in kaltem Alkohol und CS_2, leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

Bromid $C_5HBr_3O_2 = C_5HBr_2O_2.Br$. *B.* Bei der Einwirkung von trocknem Brom auf Brenzschleimsäure (HILL, SANGER, *A.* 232, 78). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Kleine Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 45—46°; Siedep.: 153—155° bei 24 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ oder Benzol, etwas schwerer in Ligroïn. Wird von kaltem Wasser langsam in HBr und Dibrombrenzschleimsäure zerlegt.

Amid $C_5HBr_2O_2.NH_2$. *B.* Wie das Amid der $\beta\gamma$-Säure (HILL, SANGER, *A.* 232, 79). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 175—176°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, $CHCl_3$ oder siedendem Benzol, schwer in Wasser, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Beim Behandeln mit Brom (+ Kalilauge) entsteht das Nitril C_5HBr_2NO.

Nitril $C_5HBr_2NO = C_4HBr_2O.CN$. *B.* Aus dem Amid mit PCl_5 (SAUNDERS, *Am.* 15, 131). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°; Siedep.: 225°.

Brommaleïnsäurebromid $C_4HBr_3O_2 = C_2HBr.(COBr)_2$. *B.* Beim Eintragen von etwas über 2 Mol. Brom in β-Dibrombrenzschleimsäure, gelöst in verd. Sodalösung (HILL, SANGER, *A.* 232, 80; HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 278). $C_5H_2Br_2O_3 + Br_4 + H_2O = C_4HBr_3O_2 + CO_2 + 3HBr$. — Lange, dicke Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55—56°; Siedep.: 124—125° bei 17 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und CS_2, etwas schwerer in kaltem Ligroïn. Mit verd. Kalilauge entsteht Brommaleïnsäure. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht α-Bromoxycrotonsäureanhydrid.

Tribrombrenzschleimsäure $C_5HBr_3O_3 = \begin{matrix}CBr:C.CO_2H\\ \vdots \\ CBr:CBr\end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Beim Behandeln des Tetrabromids der δ-Brombrenzschleimsäure mit alkoholischem NaOH (HILL, SANGER, *A.* 232, 90). Entsteht auch bei der Einwirkung von trocknem Brom auf $\beta\gamma$-Dibrombrenzschleimsäure (H., S.). — Sehr kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 218—219°. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 19° 0,072 Thle. Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Benzol und $CHCl_3$, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Beim Kochen mit mäfsig verdünnter Salpetersäure entsteht Dibrommaleïnsäure. Auch beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure entsteht Dibrommaleïnsäure (HILL, PALMER, *Am.* 10, 423). Beim Kochen mit konc. HCl entsteht $\alpha\beta$-Dibromoxycrotonsäureanhydrid $C_4H_2Br_2O_2$. Liefert, mit wässrigem Brom, Tetrabromfuran C_4Br_4O.

Salze: HILL, SANGER, *A.* 232, 92. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Feine Nadeln. Nicht sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. Feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 0,56 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 0,20 Thle. wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_7H_5Br_3O_3 = C_5Br_2O_3.C_2H_5$. Rechtwinkelige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104° (HILL, SANGER, *A.* 232, 95). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 oder Benzol, schwerer in Ligroïn und in kochendem Alkohol.

Amid $C_5H_2Br_3NO_2 = C_5Br_3O_2.NH_2$. *B.* Aus dem Aethylester dieser Säure und koncentrirtem, wässrigem NH_3 bei 100° (HILL, SANGER, *A.* 232, 95). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222—223°. Fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn, ziemlich schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in heifsem Alkohol.

δ-Chlor-$\beta\gamma$-Dibrombrenzschleimsäure $C_5HClBr_2O_3 = \begin{matrix}CBr:C.CO_2H\\ \vdots \\ CBr:CCl\end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Beim Versetzen des Tetrachlorids des $\beta\gamma$-Dibrombrenzschleimsäureesters mit alkoholischem Natron (HILL, JACKSON, *Am.* 12, 126). — Schmelzp.: 193—194°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol.

$\beta\gamma$-Dichlor-δ-Brombrenzschleimsäure $C_5HCl_2BrO_3 = \begin{matrix}CCl:C.CO_2H\\ \vdots \\ CCl:CBr\end{matrix}\!\!>\!O$. *B.* Aus $\beta\gamma$-Dichlorbrenzschleimsäure und Brom, in der Kälte (HILL, JACKSON). — Kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 185—186°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

Nitrobrenzschleimsäure $C_5H_3NO_5 = C_5H_3(NO_2)O_3$. *B.* Beim Behandeln von Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$ mit Salpeterschwefelsäure (KLINKHARDT, *J. pr.* [2] 25, 51). Bei der Oxydation von Nitrofurfurnitroäthylen $C_4H_2(NO_2)O.CH:CH(NO_2)$ mit Chromsäuregemisch (PRIEBS, *B.* 18, 1363). — *D.* Man erwärmt gelinde ein Gemisch von 1 Thl. Dehydroschleimsäure, 10 Thln. Salpetersäurehydrat und 1 Thl. Vitriolöl. Sobald die

heftige Reaktion beginnt, entfernt man das Feuer und dampft schliefslich im Wasserbade ein. Man löst den Rückstand in Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Hellgelbe, rektanguläre Tafeln (aus Wasser); koncentrisch angeordnete Prismen (aus Salpetersäure). Sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in CO_2, NH_3 und Bernsteinsäure. $C_5H_3(NO_2)O_3 + 4H + H_2O = C_4H_6O_4 + CO_2 + NH_3$. — $Ca(C_5H_2NO_5)_2$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + xH_2O$. Hellgelbe Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag, der leicht metallisches Silber abscheidet.

Aethylester $C_7H_7NO_5 = C_5H_2(NO_2)O_3.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure (Klinkhardt). — Seideglänzende, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

β-Chlornitrobrenzschleimsäure $C_5H_2ClNO_5 + H_2O = C_4HCl(NO_2)O.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von β-Chlor-δ-Sulfobrenzschleimsäure mit rauch. Salpetersäure (Hill, Hendrixson, *Am.* 15, 148). — Dicke Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Wird bei 75° wasserfrei und schmilzt dann bei 140—141°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

βγ-Dichlor-δ-Nitrobrenzschleimsäure $C_5HCl_2NO_5 = \begin{matrix} CCl:C.CO_2H \\ \vdots \\ CCl:C(NO_2) \end{matrix}\!\!>O$. *B.* Beim Behandeln von βγ-Dichlorbrenzschleimsäure mit Salpeterschwefelsäure (Hill, Jackson, *Am.* 12, 126). — Flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 189—190°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol.

β-Brom-δ-Nitrobrenzschleimsäure $C_5H_2BrNO_5 + H_2O = \begin{matrix} CBr : C.CO_2H \\ \vdots \\ CH:C(NO_2) \end{matrix}\!\!>O + H_2O$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. β-Brom-δ-Sulfobrenzschleimsäure in 3 Thle. rauchender Salpetersäure (Hill, Palmer, *Am.* 10, 385). — Lange Nadeln (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 159—160°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol, reichlich in heifsem Wasser.

βγ-Dibrom-δ-Nitrobrenzschleimsäure $C_5HBr_2NO_5 = \begin{matrix} CBr : C.CO_2H \\ \vdots \\ CBr:C(NO_2) \end{matrix}\!\!>O$. *B.* Beim Eintragen von βγ-Dibrom-δ-Sulfobrenzschleimsäure in rauchende Salpetersäure (Hill, Palmer, *Am.* 10, 390). — Feine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 204—205°. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in Alkohol, Aether und Benzol.

Thiobrenzschleimsäureamid $C_5H_5NSO = C_4H_3O.CS.NH_2$. *B.* Man leitet trocknes H_2S in eine Lösung von (1 Thl.) Brenzschleimsäurenitril in (1 Thl.) Alkohol + (2 Thle.) Aether ein (Douglas, *B.* 25, 1314). — Krystalle. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether.

Sulfobrenzschleimsäure $C_5H_4SO_6 = CO_2H.C_4H_2O.SO_3H$. a. β-Säure $\begin{matrix} SO_3H.C : C.CO_2H \\ \vdots \\ CH:CH \end{matrix}\!\!>O$. *B.* Beim Behandeln von δ-Brombrenzschleim-β-Sulfonsäure mit Zinkstaub und NH_3 (Hill, Palmer, *Am.* 10, 418). — $K_2.C_5H_2SO_6 + 2^1/_2 H_2O$. Lange Prismen, äufserst löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol fällbar. — $Ba(C_5H_3SO_6)_2 + 3H_2O$. Kleine, schiefe Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_5H_2SO_6 + 3H_2O$. Tafeln. Krystallisirt auch mit $1H_2O$ in kleinen Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 21° 1,91 % wasserfreies Salz.

b. δ-Säure $\begin{matrix} CH:C\text{——}CO_2H \\ \vdots \quad >O \\ CH:C\text{——}SO_3H \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Brenzschleimsäure in 3 Thle. kalte, rauchende Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,95) (Hill, Palmer, *Am.* 10, 373; vgl. Schwanert, *A.* 116, 286). Durch Behandeln von Dibromsulfobrenzschleimsäure mit Zinkstaub und NH_3 (Hill, Palmer). — Zerfliefsliche Prismen. Beim Eintragen von Brom in die wässrige Lösung des Baryumsalzes entstehen $BaSO_4$ und Fumarsäure. Trocknes Brom wirkt auf freie Sulfobrenzschleimsäure erst bei 100° ein und erzeugt Dibrombernsteinsäure, neben etwas Mucobromsäurebromid. Bei längerem Kochen mit verd. HNO_3 entstehen Fumarsäure und etwas Oxalsäure. Konc. Salpetersäure erzeugt Nitrobrenzschleimsäure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxalsäure und Bernsteinsäure.

Salze: Hill, Palmer. — $Na.C_5H_3SO_6 + H_2O$. Lange Prismen. — $Na_2.C_5H_2SO_6 + 5H_2O$. Lange Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser. — $K.C_5H_3SO_6$. Grofse Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_2.C_5H_2SO_6 + 4H_2O$. Lange Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_5H_2SO_6 + 3H_2O$. Flache Prismen. — $Ba(C_5H_3SO_6)_2 + 4H_2O$ und $6H_2O$. Krystallisirt aus koncentrirten Lösungen mit $6H_2O$ in Prismen, aus verdünnteren

Lösungen mit $4H_2O$ in Tafeln. — $Ba.C_5H_2SO_6 + 4H_2O$. Flache Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 21° 3,4% wasserfreies Salz. — $Pb.C_5H_2SO_6 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.C_5H_2SO_6$. Kurze, dicke Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Amid $C_5H_6N_2SO_4 = NH_2.SO_2.C_4H_2O.CO.NH_2$. Lange, flache Prismen (aus Wasser) Schmelzp.: 213° (HILL, PALMER, *Am.* 10, 378). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Sulfochlorbrenzschleimsäure $C_5H_3ClSO_6 = SO_3H.C_4HClO.CO_2H$. a. δ-Sulfo-β-Chlorbrenzschleimsäure. *B.* Aus β-Chlorbrenzschleimsäure und rauch. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,95) (HILL, HENDRIXSON, *Am* 15, 145). — Sehr zerfliefsliche Nadeln. Bromwasser oxydirt zu H_2SO_4 und Chlorfumarsäure (?). Rauchende Salpetersäure erzeugt Chlornitrobrenzschleimsäure. — $K_2.C_5HClSO_6 + H_2O$. Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 20° 1,87% wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Dicke Prismen.

b. β-Sulfo-δ-Chlorbrenzschleimsäure. *B.* Bei 10—12stündigem Stehen von 1 Thl. δ-Chlorbrenzschleimsäure mit 4 Thln. Schwefelsäure (1,95) (HILL, HENDRIXSON, *Am.* 15, 151). — Nicht zerfliefsliche Nadeln. Geht, durch Reduktion, in β-Sulfobrenzschleimsäure über. Wird von (1 Mol.) Bromwasser zu 2,5-Chlorbromfuran-β-Sulfonsäure $C_4H_2ClBrSO_4$ oxydirt. — $K_2.C_5HClSO_6$. Lange Nadeln. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Prismen. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Grofse Nadeln. Die wässrige Lösung hält bei 18° 1,7% wasserfreies Salz. — $Ba(C_5H_2ClSO_6)_2 + 4H_2O$. Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 20° 7,23% wasserfreies Salz. — $Pb.C_5HClSO_6 + H_2O$. Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Sulfodichlorbrenzschleimsäure $C_5H_2Cl_2SO_6 = CO_2H.C_4Cl_2O.SO_3H$. a. x-Säure. *B.* Bei 1½tägigem Stehen eines, unter guter Kühlung bereiteten, Gemisches aus 1 Thl. x-Dichlorbrenzschleimsäure und 4 Thln. rauchender Schwefelsäure (HILL, JACKSON, *Am.* 12, 116). — $Ba(C_5HCl_2SO_6)_2$. Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.C_5Cl_2SO_6 + 2H_2O$. Prismen.

b. δ-Sulfo-βγ-Dichlorbrenzschleimsäure. *B.* Aus βγ-Dichlorbrenzschleimsäure und rauch. H_2SO_4 (spec. Gew. = 1,95) (HILL, HENDRIXSON, *Am.* 15, 149). — Sehr zerfliefsliche Nadeln. Bromwasser oxydirt zu H_2SO_4 und Dichlormaleïnsäure. — $K_2.C_5Cl_2SO_6 + H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Nadeln. Die wässrige Lösung hält bei 18° 9,98% wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$. Feine Nadeln.

Sulfobrombrenzschleimsäure $C_5H_3BrSO_6$.

a. Br(3)-SO_3H(5)-Säure $\begin{matrix}CBr:C & CO_2H \\ \cdot & >O \\ CH:C(SO_3H) & \end{matrix}$. *B.* Aus β-Brombrenzschleimsäure und rauchender Schwefelsäure (HILL, PALMER, *Am.* 10, 381). — Zerfliefsliche Nadeln. Liefert, mit Zinkstaub und NH_3, δ-Sulfobrenzschleimsäure. Beim Eintragen von Brom in die wässrige Lösung des Baryumsalzes wird Bromfumarsäure (Schmelzp.: 176°) gebildet. Rauchende Salpetersäure wandelt die freie Säure in Bromnitrobrenzschleimsäure um.

Salze: HILL, PALMER. — $K_2.C_5HBrSO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (?). Kleine, sechsseitige Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_5HBrSO_3 + 6H_2O$. Lange Nadeln. — $Ba.C_5HBrSO_3 + 4H_2O$. Flache Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 21° 1,47% wasserfreies Salz. — $Pb.C_5HBrSO_6 + 4H_2O$. Flache Prismen oder Nadeln.

b. Br(5)-SO_3H(3)-Säure (?), β-Sulfo-δ-Brombrenzschleimsäure $\begin{matrix}SO_3H.C:C(CO_2H) \\ CH:CBr\end{matrix}>O$ (?). *B.* Aus δ-Brombrenzschleimsäure und rauchender Schwefelsäure (HILL, PALMER, *Am.* 10, 409). — Zerfliefsliche schiefe Prismen oder Tafeln. Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wässrige Lösung des Baryumsalzes entstehen CO_2, $BaBr_2$ und dibromfuransulfonsaures Baryum; mit überschüssigem Brom entsteht Sulfofumarsäure. Auch Salpetersäure oxydirt zu Sulfofumarsäure. Wird von Zinkstaub und NH_3 zu β-Sulfobrenzschleimsäure reducirt. — $K_2.C_5HBrSO_6$. Dicke, rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Schiefe Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_5H_2BrSO_6)_2 + 4H_2O$. Wird durch Auflösen des neutralen Salzes in verdünnter Salzsäure erhalten. Grofse Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_5HBrSO_6 + 5H_2O$. Sechsseitige Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Mäfsig löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A} + 2H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Sulfo-βγ-Dibrombrenzschleimsäure $C_5H_2Br_2SO_6 = \begin{matrix}CBr:C & CO_2H \\ \cdot & >O \\ CBr:C & SO_3H\end{matrix}$. *B.* Aus βγ-Dibrombrenzschleimsäure und rauchender Schwefelsäure (HILL, PALMER, *Am.* 10, 386). — Breite, flache Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. Rauchende Salpetersäure erzeugt Dibromnitrobrenzschleimsäure und Dibromdinitrofuran. Wird von

Zinkstaub und NH_3 in δ-Sulfobrenzschleimsäure umgewandelt. Beim Eintragen von Brom in die wässrige Lösung des Baryumsalzes entstehen $BaSO_4$ und Dibrommaleïnsäure.

Salze: HILL, PALMER. — $K_2.C_5Br_2SO_6 + H_2O$. Flache Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. Die wässrige Lösung hält bei 20° 4,16 % wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Breite, rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2. 2,5-Methylbrenzschleimsäure $C_6H_6O_3 = \overset{CH.CH}{CH_3.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CO_2H}$. *B.* Beim Aufkochen von 10 g Methylfurfurol mit 50 g gewaschenem Ag_2O und 800 ccm Wasser (HILL, JENNINGS, *Am.* 15, 167). Man übersättigt mit Soda, engt die filtrirte Lösung ein und fällt durch HCl. — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 108—109°. Sublimirt leicht. Aeufserst löslich in heifsem Wasser; bei 20° hält die wässrige Lösung 1,89 % Säure. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Benzol, fast unlöslich in CS_2. Wird von Bromwasser zu Acetylakrylsäure $C_5H_6O_3$ oxydirt. Die mit wenig Isatin versetzte Lösung in Vitriolöl färbt sich, beim Erwärmen, chromgrün (BIELER, TOLLENS, *A.* 258, 125). — $Na.\bar{A}$. Nadeln (aus Alkohol). — $K.\bar{A}$. Kurze Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln. Bei 20,2° hält die wässrige Lösung 12,7 % wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Oktaëder. Die wässrige Lösung hält bei 19,6° 22,6 % wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; Nadeln (aus heifsem Wasser).

Aethylester $C_8H_{10}O_3 = C_6H_5O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 213—214° (HILL, JENNINGS).

Amid $C_6H_7NO_2 = C_6H_5O_2.NH_2$. Lange Prismen. Schmelzp.: 131° (H., J.). Leicht löslich in Alkohol.

Brommethylbrenzschleimsäure $C_6H_5BrO_3$. *B.* Man tröpfelt (3 At.) Brom in die Lösung von (1 Thl.) Methylbrenzschleimsäure in 1,5 Thln. Eisessig, bei höchstens 17° (HILL, JENNINGS, *Am.* 15, 176). — Nadeln. Schmelzp.: 150—151°. Die wässrige Lösung hält bei 21,4° 0,28 % Säure. Schwer löslich in CS_2 und Ligroïn. Wird von Bromwasser zu Bromacetylakrylsäure oxydirt. — K.A. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nädelchen. Die wässrige Lösung hält bei 20° 0,41 % wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Die wässrige Lösung hält bei 20,2° 0,59 % wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln (aus heifsem Wasser).

Dibrommethylbrenzschleimsäure $C_6H_4Br_2O_3$. *B.* Man setzt (über Nacht) (1 Thl.) Methylbrenzschleimsäure den Dämpfen von (3 Thln.) Brom aus (HILL, JENNINGS, *Am.* 15, 182). — Tafeln (aus Toluol). Schmilzt bei 175°, unter Zersetzung. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Bromoxymethylbrenzschleimsäure.

Tetrabromid $C_6H_6O_3Br_4$. *B.* Durch Eintröpfeln von Brom, gelöst in $CHCl_3$, in eine im Kältegemisch befindliche Lösung von 1 Thl. Methylbrenzschleimsäure in 5 Thln. $CHCl_3$ (HILL, JENNINGS, *Am.* 15, 184). — Flache Nadeln. Schmilzt gegen 95°, unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in CS_2 und Ligroïn. Natriumacetat, gelöst in Eisessig, erzeugt Brommethylbrenzschleimsäure.

Bromid $C_6H_3Br_3O_2 = CH_3.C_4Br_2O.COBr$. *B.* Aus (1 Mol.) Methylbrenzschleimsäurechlorid und (etwas mehr als 2 At.) Brom bei 145°, am Lichte (HILL, SAWYER, *B.* 27, 1569). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und CS_2. Beim Kochen mit Wasser entsteht δ-Aldehydobrenzschleimsäure $C_6H_4O_4$.

Sulfomethylbrenzschleimsäure $C_6H_6SO_6 = SO_3H.C_4H(CH_3)O.CO_2H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Methylbrenzschleimsäure in 3 Thln. kaltgehaltene, rauch. Schwefelsäure (HILL, JENNINGS, *Am.* 15, 174). — $Ba.C_6H_4SO_6 + 5H_2O$. Lange Nadeln.

3. Säuren $C_7H_8O_3$.

1. ***2,5-Dimethylfuranmethylsäure, Uvinsäure, Pyrotritarsäure, αα₁-Dimethylfurancarbonsäure*** $\overset{CO_2H.C \quad CH}{CH_3.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CH_3}$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Weinsäure, namentlich wenn dieselbe schnell geleitet wird, neben Brenztraubensäure (WISLICENUS, STADTNICKI, *A.* 146, 306). Bei 6 stündigem Kochen von Brenztraubensäure mit Barytwasser (BÖTTINGER, *A.* 172, 241). Beim Erkalten krystallisirt die meiste Uvinsäure aus. Mehr Uvinsäure entsteht beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Carbopyrotritarsäure (HARROW) und Methronsäure (FITTIG, EYNERN, *A.* 250, 189) zerfallen, beim Erhitzen, in CO_2 und Pyrotritarsäure. $C_8H_8O_5 = CO_2 + C_7H_8O_3$. Der Aethylester entsteht beim Kochen von Diacetbernsteinsäureester mit verd. Schwefelsäure (HARROW, *A.* 201, 145). $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 = C_2H_5(OH) + C_7H_7O_3.C_2H_5 + CO_2$. Der Aethylester entsteht bei kurzem Erwärmen von Acetonacet-

essigester mit rauchender Salzsäure (PAAL, *B.* 17, 2765). $C_7H_9O_4.C_2H_5 = C_7H_7O_3.C_2H_5 + H_2O$. Der Aethylester entsteht beim Destilliren des Silbersalzes des Carbopyrotritarsäure-Monoäthylesters (KNORR, CAVALLO, *B.* 22, 154). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Brenztraubensäure mit 1 Thl. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang auf 140°, gieſst das Produkt in Wasser und kocht die Flüssigkeit so lange mit Soda, bis alles Oel verschwunden ist. Auf Zusatz von H_2SO_4 wird jetzt Uvinsäure gefällt (BÖTTINGER, *B.* 13, 1969). — Krystallisirt (aus heiſsem Wasser) in Nadeln, aus Aether in kurzen, dicken Säulen. Schmelzp.: 135° (HARROW). Mit Wasserdämpfen flüchtig; sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes. Löslich in 400 Thln. siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Bei der Destillation von Pyrotritarsäure entstehen α-Dimethylfuran C_6H_8O und Uvinon $C_{14}H_{12}O_4$. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser auf 160°, Acetonylaceton $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure, von verdünnter Salpetersäure zu CO_2 und Oxalsäure oxydirt. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali nicht verändert (BÖTTINGER, *A.* 208, 127). PCl_5 giebt, bei 100°, ein Chlorid, das mit Wasser in HCl und Uvinsäure zsrfällt; bei 160—170° entsteht ein Körper $C_7H_6Cl_2O_2$. Erwärmt man etwas Pyrotritarsäure mit 2 Tropfen rauchender Salpetersäure und fügt dann 6 Tropfen konc. Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine kirschrothe Färbung (HARROW). Liefert mit Brom ein Tetra- und ein Pentabromderivat (BÖTTINGER, *B.* 17, 317).

Salze: BÖTTINGER, *A.* 172, 243; FITTIG, EYNERN, *A.* 250, 191; FITTIG, FEIST, *A.* 250, 192. — $Na.C_7H_7O_3 + 2H_2O$ (H.). — $Ca(C_7H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen (aus kaltem Wasser). Krystallisirt, aus heiſser Lösung, mit $4H_2O$ in Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (B., *A.* 247, 255). — $Ba(C_7H_7O_3)_2 + 4H_2O$. Fettglänzende Blätter (B., *A.* 247, 255). Platte Nadeln (aus heiſsem Wasser (F., F.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn(C_7H_7O_3)_2 + 8H_2O$ (charakteristisch). Drusen, in kaltem Wasser leichter löslich als in siedendem. — $Ag.C_7H_7O_3$. Dicker Niederschlag; geht, beim Umkrystallisiren, in kleine Prismen über.

Methylester $C_8H_{10}O_3 = C_7H_7O_3.CH_3$. *B.* Bei der Destillation des Silbersalzes des Carbopyrotritarsäure-Monomethylesters (KNORR, CAVALLO, *B.* 22, 156). — Siedep.: 198° (i. D.).

Aethylester $C_9H_{12}O_3 = C_7H_7O_3.C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. Aus Diacetsuccinsäureester (H.). — Anisähnlich riechendes Oel. Siedep.: 208—209° (HARROW). Siedep.: 214° (i. D.) (KNORR, CAVALLO). Brechungsvermögen: *J. pr.* [2] 50, 142. Schwerer als Wasser.

Verbindung $C_7H_6Cl_2O_3$. *B.* Bei $1^1/_2$—2stündigem Erhitzen auf 160—170° von 1 Thl. Pyrotritarsäure mit 4 Thln. PCl_5 und 2 Thln. $POCl_3$ (DIETRICH, PAAL, *B.* 20, 1082). Man gieſst das Produkt in Eiswasser und extrahirt, durch Aether, die Verbindung $C_7H_6Cl_2O_3$. — Gelbes, stechend riechendes Oel. Destillirt, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt. Mischt sich mit Lösungsmitteln, ausser mit Wasser. Wandelt sich, an feuchter Luft, in Pyrotritarsäure um. Unlölich in kalter Natronlauge; löst sich darin, beim Kochen, unter völliger Zersetzung. Beim Behandeln mit Alkohol, KJ und Kupferpulver (oder Ag) entsteht Pyrotritarsäureester.

Tetrabrompyrotritarsäure $C_7H_4Br_4O_3$. *B.* Man setzt Pyrotritarsäure, in dünnen Schichten, 24 Stunden lang bei 15° der Einwirkung von Bromdämpfen aus (DIETRICH, PAAL, *B.* 20, 1078). Man krystallisirt die Substanz, bei gewöhnlicher Temperatur, erst aus Eisessig und dann aus $CHCl_3$ + Ligroïn um. — Lange, glänzende Nadeln oder Spieſse (aus $CHCl_3$ + Ligroïn), die an der Luft, unter Verlust von $CHCl_3$, matt werden. Bei mehrtägigem Stehen in der Mutterlauge wandeln sie sich in groſse, rhomboëderartige, chloroformfreie Krystalle um. Krystallisirt (aus Benzol) in benzolhaltigen, kleinen Prismen. Schmelzp.: 161—162°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Aceton und Benzol. Nimmt direkt 4 At. Brom auf. Wird durch Natriumamalgam und Essigsäure in Pyrotritarsäure zurückverwandelt. Sehr unbeständig gegen Basen; verliert, beim Lösen in Soda, alles Brom als NaBr. Ebenso wirken NH_3O und Phenylhydrazin. Liefert mit Alkohol und HCl keinen Ester.

Tetrabromid $C_7H_4Br_8O_3$. *B.* Beim Eintragen von Tetrabrompyrotritarsäure in Brom (DIETRICH, PAAL). Man presst die gebildeten Krystalle ab, wäscht sie mit wenig $CHCl_3$ und Eisessig und krystallisirt aus ligroïnhaltigem Benzol um. — Kleine Prismen. Schmelzp.: 179—180°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in heiſsem Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, leicht in Eisessig. Wird von Natriumamalgam (und Essigsäure) in Pyrotritarsäure zurückverwandelt.

Pentabrompyrotritarsäure $C_7H_3Br_5O_3$. *B.* Aus Tetrabrompyrotritarsäure und Brom, bei 100° (DIETRICH, PAAL, *B.* 20, 1082). — Glänzende Blättchen (aus verd. Essig-

säure). Erweicht bei 190° und schmilzt bei 197°. Leicht löslich in Lösungsmitteln, aufser in Wasser und Ligroïn.

Uvinon $C_{14}H_{12}O_4$. *B.* Bei der Destillation von Carbopyrotritarsäure $C_8H_8O_5$ oder von Pyrotritarsäure (DIETRICH, PAAL, *B.* 20, 1086). Man wäscht das Destillat mit verd. Natronlauge, kocht das Ungelöste mit wenig konc. Natronlauge und krystallisirt es aus Eisessig um. — Zolllange, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 247,5°. Sublimirt in feinen, gelben Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, Aceton und Benzol, etwas leichter in heifsem Eisessig.

Oktobromuvinon $C_{14}H_4Br_8O_4$. *B.* Aus Uvinon und überschüssigem Brom, bei 100° (DIETRICH, PAAL). — Grofse, rothgelbe Prismen. Schwer löslich in Lösungsmitteln. Verkohlt beim Erhitzen unter Entwickelung von Brom und HBr.

2. ***Furanpropylsäure, Furfurpropionsäure*** $C_4H_3O.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Aus Furfurakrylsäure $C_7H_6O_3$ und Natriumamalgam (BAEYER, *B.* 10, 357). Beim Destilliren von Furfurylmalonsäure $C_4H_3O.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (MARCKWALD, *B.* 21, 1083). — Krystallinisch; Schmelzp.: 50—51°. Siedep.: 229° (MARCKWALD, *B.* 20, 2812). Färbt sich mit Salzsäure gelb; löslich in Wasser und Aether. Geht, beim Behandeln mit Brom und dann mit Silberoxyd, in Furonsäure $C_7H_8O_5$ über.

Amid $C_7H_9NO_2 = C_4H_3O.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von furfurpropionsaurem Ammoniak, im Rohr, auf 220° (MARCKWALD, *B.* 20, 2812). — Wird aus der Lösung in Benzol, durch Ligroïn, in Nadeln gefällt. Schmelzp.: 98°. Siedet fast unzersetzt bei 270°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Bromfurfurdibrompropionsäure $C_7H_5Br_3O_3 = \begin{matrix} CH:C.CHBr.CHBr.CO_2H \\ CH:CBr.O \end{matrix}$. *B.* Man giefst (2 Mol.) trocknes Brom in die Lösung von 1 Thl. Furfurakrylsäure $C_7H_6O_3$ in 10 Thln. CS_2 und erwärmt einige Zeit (GIBSON, KAHNWEILER, *Am.* 12, 316). — Flache, schiefe Prismen (aus Benzol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in CS_2 und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, in der Wärme, in HBr und Bromfurfurbromakrylsäure $C_7H_5Br_2O_3$. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in CO_2 und Bromfurfurbromäthylen $C_6H_4Br_2O$.

3. ***α-Methylfuran-α-Aethylsäure, Sylvanessigsäure*** $\begin{matrix} CH_3.C.O.C.CH_2.CO_2H \\ \ddot{C}H\ \ddot{C}H \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Sylvancarbonessigsäure $C_8H_8O_5$ über den Schmelzpunkt (POLONOWSKY, *A.* 246, 14). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135° (FITTIG, HANTZSCH, *B.* 21, 3189). Sublimirt oberhalb 100° unzersetzt. Schwer löslich in kochendem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Wird durch konc. Salpetersäure zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt. Unverändert löslich in Vitriolöl. Wird von Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. — $Ba(C_7H_7O_3)_2 + 4^1/_2H_2O$. Tafeln. — $Ag.\bar{A} + ^1/_2H_2O$. Niederschlag.

4. ***2,4-αβ¹-Dimethylfuran-β-Carbonsäure (3)*** $O\langle\begin{matrix} CH — C.CH_3 \\ C(CH_3):\dot{C}.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Man versetzt 10 g Isodehydracetsäure $C_8H_8O_4$ mit 10 g Brom und 50 g Wasser und destillirt das abgesaugte Produkt im Dampfstrom (FEIST, *B.* 26, 755). — Glänzende Blättchen. Schmelzpunkt: 122°. Elektrische Leitfähigkeit: MIOLATI, *B.* 26, 756. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Dämpfe färben einen mit HCl befeuchteten Fichtenspahn blassgrün.

4. Methyluvinsäure $C_8H_{10}O_3 = C_7H_9O.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Methylmethronsäure auf 240—250° (FITTIG, DIETZEL, *A.* 250, 205). $C_9H_{10}O_5 = C_8H_{10}O_3 + CO_2$. — Nadeln (aus Wasser) oder Prismen. Schmelzp.: 98°. Sublimirt von 100° an. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zerfällt, bei der Destillation, theilweise in CO_2 und Dimethylketopenten $C_7H_{10}O$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol. Wird durch heifse, verd. Mineralsäuren verändert. Beim Kochen mit konc. Kalilauge entsteht Essigsäure. — $Ca.(C_8H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Perlmutterglänzende Tafeln. Unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hemimorphe, rhombische (LINCK, *A.* 250, 207) Prismen oder Tafeln. Verliert bei 80° das Krystallwasser und färbt sich orange. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Kleine Prismen (aus heifsem Wasser).

Aethylester $C_{10}H_{14}O_3 = C_8H_9O_3.C_2H_5$. Oel. Siedep.: 218—219° (FITTIG, DIETZEL). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

5. Furfurvaleriansäure $C_9H_{12}O_3 = C_4H_3O.C_4H_8.CO_2H$. *B.* Aus Furfurangelikasäure mit Natriumamalgam (BAEYER, TÖNNIES, *B.* 10, 1364). — Oel. Geht, beim Behandeln mit Brom und Ag_2O, in Butyrofuronsäure $C_9H_{12}O_5$ über.

D. Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

Diese Säuren entstehen durch Erhitzen von Furfurol mit den Natriumsalzen und Anhydriden der Säuren $C_nH_{2n}O_2$. $C_5H_4O_2 + Na.C_2H_3O_2 = Na.C_7H_5O_3 + H_2O$. Sie sind isomer mit den Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ der aromatischen Reihe. Ihre Bildungsweise entspricht vollständig jener der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ aus den Aldehyden $C_nH_{2n}O$, den Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ aus den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ u. s. w.

1. Furfurakrylsäure $C_7H_6O_3$. a. Stabile Form $\begin{matrix}C_4H_3O.C.H\\H.C.CO_2H\end{matrix}$. *B.* Man kocht 8 Stunden lang 1 Thl. Furfurol mit 2 Thln. Natriumacetat und 7 Thln. Essigsäureanhydrid (Baeyer, *B.* 10, 357). Furfurakrylursäure $C_9H_9NO_4$ zerfällt, beim Kochen mit starkem Barytwasser, in Glycin und Furfurakrylsäure (Jaffé, Cohn, *B.* 20, 2315). Entsteht, neben Allofurfurakrylsäure, bei 3 Minuten langem Kochen von 10 g Furfurmalonsäure $C_4H_3O.CH:C(CO_2H)_2$ mit 16 g Essigsäureanhydrid (Liebermann, *B.* 27, 286; vgl. Marckwald, *B.* 21, 1081). Die mit 0,06 g Jod versetzte Lösung von 0,8 g Allo-Furfurakrylsäure in 10 ccm Benzol scheidet, an der Sonne, rasch die stabile Säure aus (Liebermann, 28, 1444). — *D.* Man erhitzt 10 Stunden lang auf 160—170° 2 Thle. Furfurol mit 3 Thln. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid (Marckwald, *B.* 20, 2812; Gibson, Kahnweiler, *Am.* 12, 314). — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 141°. Siedet, bei raschem Erhitzen, bei 255—265°, in kleiner Menge unzersetzt (L.). Bei der Destillation gröfserer Mengen entsteht Furfuräthylen $C_4H_3O.CH:CH_2$. Siedep.: 286° (M.). Leicht und schon mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in 500 Thln. kaltem Wasser. 1 Thl. löst sich bei 19° in 77 Thln. Benzol (L.). Sehr schwer löslich in CS_2 und Ligroïn, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Aether. 100 Thle. der Lösung in Benzol halten bei 19° 1,1 Thl. (Liebermann, *B.* 28, 132). Molek. Verbrennungswärme = 757,3 Cal. Elektrisches Leitungsvermögen 100 k = 0,003 25 (Stohmann, *B.* 28, 134). Zerfällt, beim Schmelzen mit KOH, in Essigsäure und Brenzschleimsäure. Beim Behandeln mit Alkohol und HCl entsteht der Diäthylester der Propionondicarbonsäure $C_7H_{10}O_5$. Trockenes Brom erzeugt Bromfurfurdibrompropionsäure $C_7H_5Br_3O_3$. Wird von konc. Salzsäure mit grüner Farbe gelöst. Mit Natriumamalgam entsteht (in wässriger Lösung) Furfurpropionsäure $C_7H_8O_3$. — Ag.Ā. Niederschlag, fast unlöslich in Wasser (J., C). — Das **Baryumsalz** ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

b. Allo-Furfurakrylsäure $\begin{matrix}C_4H_3O.C.H\\CO_2H.C.H\end{matrix}$. *B.* Siehe Furfurakrylsäure (Liebermann, *B.* 27, 287). Man reinigt die Säure durch Krystallisation ihres Piperidinsalzes aus Benzol (Liebermann, *B.* 28, 131). — Glasglänzende, monokline (Fock, *B.* 28, 1443) Prismen und Tafeln. Schmelzp.: 103°. 100 Thle. der Lösung in Benzol halten bei 19° 6 Thle. Beim Sieden entstehen Furfuräthylen und Furfurakrylsäure. Wandelt sich, in Benzol gelöst und mit wenig Jod versetzt, an der Sonne rasch in die stabile Form um.

Methylester $C_8H_8O_3 = C_7H_5O_3.CH_3$. Rhombische Krystalle; Schmelzp.: 27°; Siedepunkt: 227—228° bei 774 mm; 112° bei 15 mm (Gibson, Kahnweiler).

Aethylester $C_9H_{10}O_3 = C_7H_5O_3.C_2H_5$. *B.* Bei 4stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 4 Thln. Furfurpropionsäure mit 4 Thln. Alkohol und 1 Thl. Vitriolöl (Marckwald, *B.* 21, 1404). — *D.* Man versetzt (6 Mol.) auf 0° gekühlten Essigester mit (1 Atom) Natrium und dann tropfenweise mit (1 Mol.) Furfurol. Sobald alles gelöst ist, lässt man die Lösung einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, fügt dann (1 Mol.) Essigsäure und hierauf Wasser hinzu (Claisen, *B.* 24, 144). — Flüssig. Siedep.: 228 bis 230° (M.); 233—235° (Cl.).

Amid $C_7H_7NO_2 = C_7H_5O_2.NH_2$. Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 168—169° (Gibson, Kahnweiler, *Am.* 12, 315). Wenig löslich in kaltem Wascer.

Furfurakrylursäure, Furfurakrylglycin $C_9H_9NO_4 = C_4H_3O.CH:CH.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Tritt im Harne von, mit Brot und Milch gefütterten, Hunden auf, denen eine 7procentige Furfurollösung subcutan injicirt wird (Jaffé, Cohn, *B.* 20, 2315). Erscheint auch im Harn von Kaninchen, denen furfurakrylsaures Natrium subcutan injicirt wird (J., C.). — Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 208° und schmilzt bei 213—215°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Löst sich in Salzsäure mit dunkelgrüner Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit starkem Barytwasser, in Glycin und Furfurakrylsäure $C_7H_6O_3$. — Ag.Ā. Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend.

α-Chlorfurfurakrylsäure $C_7H_5ClO_3 = C_4H_3O.CH:CCl.CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen des entsprechenden Aldehyds mit Ag_2O (Mehne, *B.* 21, 426). — Krystallbüschel

(aus Wasser). Schmelzp.: 142°. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Bromfurfurakrylsäure $C_7H_5BrO_3$ = $\cdot\overset{CH:C-C_2H_2.CO_2H}{\underset{CH:CBr.O}{\diagdown}}$. *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine alkoholische Lösung von Bromfurfurdibrompropionsäure $C_7H_5Br_3O_3$ (GIBSON, KAHNWEILER, *Am.* 12, 319). — Lange Prismen. Schmelzp.: 176—177°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. — Na.Ā. Nadeln. — Ca.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_9H_9BrO_3$ = $C_7H_4BrO_3.C_2H_5$. Grofse, flache Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 42°, Siedep.: 151—152° bei 14 mm (GIBSON, KAHNWEILER). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Bromfurfurbromakrylsäure $C_7H_4Br_2O_3$ = $\cdot\overset{CH:C-CH:CBr.CO_2H}{\underset{CH:CBr.O}{\diagdown}}$. *B.* Beim Erhitzen von Bromfurfurdibrompropionsäure auf 130° (GIBSON, KAHNWEILER, *Am.* 12, 323). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 178—179°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und CS_2, reichlich löslich in Alkohol und Aether. — K.Ā. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Schuppen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_9H_8Br_2O_3$ = $C_7H_3Br_2O_3.C_2H_5$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55 bis 56° (G., K.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Furfurcyanakrylsäure $C_8H_5NO_3$ = $C_4H_3O.CH:C(CN).CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 160° von (1 Mol.) Furfurol mit (1 Mol.) Cyanessigester und etwas Natrium, gelöst in wenig Alkohol (HEUCK, *B.* 27, 2625; BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 16). Bei $^3/_4$stündigem Kochen des Amids (1 Thl.) der Säure mit (8 Thln.) Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 + 3 Thle. Wasser) (HEUCK, *B.* 28, 2254). — Glänzende, goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 218°. Leicht löslich in Alkohol. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverbindung $C_{10}H_7NO_4$.

Aethylester $C_{10}H_9NO_3$ = $C_8H_4NO_3.C_2H_5$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 94° (HEUCK). Siedet bei 295—300° unter theilweiser Zersetzung (HEUCK, *B.* 27, 2625). Färbt sich, mit wenig alkoholischem Kali, intensiv blau.

Acetylderivat $C_{10}H_7NO_4$ = $C_8H_4NO_3.C_2H_3O$. *B.* Bei 20 Minuten langem Kochen von Furfurcyanakrylsäure mit Essigsäureanhydrid (HEUCK, *B.* 27, 2626). — Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmilzt bei 87°, wird bei 90—95° fest und schmilzt dann wieder bei 160°. Leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$.

Chlorid $C_8H_4ClNO_2$ = $C_4H_3O.CH:C(CN).COCl$. *B.* Beim Auflösen von (5 g) α-Cyan-β-Furfurakrylsäure und (6,5 g) PCl_5 in 30 g Benzol (HEUCK, *B.* 28, 2254). — Feine, gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 79°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und heifsem Ligroïn.

Amid $C_8H_6N_2O_2$ = $C_8H_4NO_2.NH_2$. *B.* Man erhitzt (5 g) Furfurol mit (4,5 g) Cyanacetamid bis zum Aufkochen und versetzt, nach dem Abkühlen, mit 0,01 g Natrium, gelöst in 12 ccm absol. Alkohol (HEUCK, *B.* 28, 2252). Aus dem Chlorid der Säure und NH_3 (H.). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 156°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Furalmalonitril. Geht, beim Erwärmen mit Kalilauge, in eine isomere Verbindung $C_8H_6N_2O_2$ über.

Isomere Verbindung $C_8H_6N_2O_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von (1 Mol.) Furfurcyanakrylsäureamid mit (1 Mol.) Kalilauge auf 55° (HEUCK, *B.* 28, 2255). Man fälllt durch Schwefelsäure. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in verd. Alkalien. Liefert, beim Erwärmen mit H_2SO_4 (von 35 %), Furfurol. Wandelt sich, beim Erhitzen auf 160°, in Furfurcyanakrylsäureamid um.

Furfur-β-Brom-α-Cyanakrylsäure $C_8H_4BrNO_3$ = $C_4H_3O.CBr:C(CN).CO_2H$. **Aethylester** $C_{10}H_8BrNO_3$ = $C_6H_3BrNO_3.C_2H_5$. *B.* Aus (1 Mol.) Furfur-α-Cyanakrylsäureester und (2 Mol.) Brom, gelöst in Eisessig (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 18). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°.

Nitrofurfurcyanakrylsäure $C_8H_4N_2O_5$ = $C_4H_2(NO_2)O.CH:C(CN).CO_2H$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von Furfurcyanakrylsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (HEUCK, *B.* 38, 2257). — Krystalle. Schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. — Ag.$C_8H_3N_2O_5$. Eigelber Niederschlag.

Aethylester $C_{10}H_8N_2O_5 = C_8H_8N_2O_5.C_2H_5$. *D.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von 4 g Furfurcyanakrylsäureester in 15 g HNO_3 (spec. Gew. = 1,48) (Heuck). — Glänzende, gelbe Blättchen (aus verd. Eisessig). Schmilzt bei 153° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig.

2. Säuren $C_8H_8O_3$.

1. ***Furanbutenylsäure, Furfurquartenylsäure*** $C_4H_3O.CH:CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des zugehörigen Aldehyds mit Ag_2O (Schmidt, *B.* 14, 575). — Glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Sublimirt in feinen Nadeln. Schmelzp.: 107°. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe.

2. ***Methylfuranpropenylsäure, Methylfurfuramylsäure*** $CH_3.C_4H_2O.CH:CH.CO_2H$. *B.* Aus Methylfurfurol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Maquenne, *A. ch.* [6] 22, 87). — Nadeln. Schmelzp.: 157°.

3. Furfurangelikasäure $C_9H_{10}O_3 = C_4H_3O.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *B.* Bei zwölfstündigem, allmählichem Erwärmen eines Gemenges von Furfurol, Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid von 100 bis auf 180° (Baeyer, Tönnies, *B.* 10, 1364). — Nadeln. Schmelzp.: 87—88°. Natriumamalgam reducirt zu normaler Furfurvaleriansäure $C_9H_{12}O_3$ (Tönnies, *B.* 12, 1200).

E. Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$ bis $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. γ-Chlorfurfurpentinsäure $C_9H_7ClO_3 = C_4H_3O.CH:CCl.CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei dreistündigem Kochen von 4 Thln. α-Chlorfurfurakroleïn $C_4H_3O.CH:CCl.CHO$ mit drei Thln. Natriumacetat und fünf Thln. Essigsäureanhydrid (Mehne, *B.* 21, 427). — Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 168°. Löslich in Alkohol, Aether und in Benzol, unlöslich in $CHCl_3$. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag.

2. $\alpha\alpha$-Methylphenylfurancarbonsäure $C_{12}H_{10}O_3 = \begin{matrix} CH.C.CO_2H \\ C_6H_5.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen der isomeren Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure (Paal, *B.* 17, 2762) oder von Acetophenonacetessigsäureäthylester $C_{12}H_{11}O_4.C_2H_5$ (Paal, *B.* 17, 2764; vgl. Weltner, *B.* 17, 69) mit Salzsäure. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 180—181°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwer in kochendem Ligroïn. Sublimirt schon von 100° an in Nadeln. Wird von alkalischer Chbmäleonlösung glatt zu Benzoësäure oxydirt. Wird durch Natriumamalgam nicht verändert. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Zerfällt, bei längerem Kochen mit HCl oder HJ, in CO_2 und Methylphenylfuran. Dieselbe Spaltung erfolgt beim Glühen mit Zinkstaub oder Erhitzen mit Wasser auf 250°.

Salze: Paal, *B.* 17, 917. — $NH_4.C_{12}H_9O_3$. Sehr schwer lösliche Kryställchen. — $K.\bar{A} + xH_2O$. Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt (aus Alkohol) in wasserfreien, langen, glänzenden Nadeln. Fast unlöslich in überschüssigen Alkalien.

Aethylester $C_{14}H_{14}O_3 = C_{12}H_9O_3.C_2H_5$. Flüssig. Destillirt, in kleinen Mengen, fast unzersetzt (Paal, *B.* 17, 917).

Acetylderivat $C_{14}H_{12}O_4$. *B.* Ceim Kochen von Methylphenylfurancarbonsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (Paal, *B.* 17, 2763). — Grofse, durchsichtige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 80—83°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt; löst sich aber leicht in kalter Natronlauge, dabei Methylphenylfurancarbonsäure regenerirend.

3. β-Furyl-α-Phenylpropionsäure $C_{13}H_{12}O_3 = C_4H_3O.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$.

Furylphenyldibrompropionsäurenitril $C_{13}H_9Br_2NO = C_4H_3O.CHBr.CBr(C_6H_5).CN$. *B.* Aus Furylphenylakrylsäurenitril $C_4H_3O.CH:C(C_6H_5).CN$ und Brom (Trost, *A.* 250, 159). — Orangerothe Krystalle. Schmelzp.: 113—114°.

Nitril $C_{13}H_8Br_3NO = C_4H_3O.CHBr.CBr(C_6H_4Br).CN$. *B.* Aus Furyl-p-Bromphenylakrylsäurenitril $C_4H_3O.CH.C(C_6H_4Br).CN$ (s. S. 713) und Brom (Trost, *A.* 250, 162). — Glänzende, braune Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 212°.

4. Furylphenylakrylsäure $C_{13}H_{10}O_3 = C_4H_3O.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. **Nitril** $C_{13}H_9NO = C_4H_3O.CH:C(C_6H_5).CN$. *B.* Aus Benzylcyanid, Furfurol und Natriumäthylat (Trost,

(TROST, *A.* 250, 159). — Schmelzp.: 42—43°. Liefert, mit Natrium (und Alkohol), Benzylfuryl $C_4H_3O.CH_2.CH_2.C_6H_5$ und γ-Furfur-β-Phenylpropylamin $C_4H_3O.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.NH_2$.

p-Bromderivat $C_{13}H_8BrNO = C_4H_3O.CH:C(C_6H_4Br).CN$. *B.* Aus p-Brombenzylcyanid mit Furfurol und Natriumäthylat (TROST, *A.* 250, 161). — Feine, seideglänzende Nädelchen. Schmelzp.: 65°.

Furyl-α-p-Nitrophenylakrylsäure-Nitril $C_{13}H_8N_2O_3 = C_4H_3O.CH:C[C_6H_4(NO_2)].CN$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.) p-Nitrobenzylcyanid und (1 Mol.) Furfurol in warmem Alkohol mit wenig Natriumäthylat (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2853). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171—173°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol.

Furyl-α-p-Aminophenylakrylsäure-Nitril $C_{13}H_{10}N_2O = C_4H_3O.CH:C[C_6H_4(NH_2)].CN$. *B.* Man versetzt eine heifse, alkoholische Lösung von p-Aminobenzylcyanid mit Natriumäthylat und Furfurol (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2854). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 111—112°.

Diacetylderivat $C_{17}H_{14}N_2O_3 = C_{13}H_8N_2O(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Diacetyl-p-Aminobenzylamid mit Furfurol und Natriumäthylat (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2855). — Hellgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 203—204°.

s-Allylfuryl-p-Aminophenylakrylsäurenitrilthioharnstoff $C_{17}H_{15}N_3SO = C_4H_3O.CH:C(CN).C_6H_4.NH.CS.NH.C_3H_5$. *B.* Aus Allyl-p-Aminobenzylcyanidthioharnstoff und Furfurol (FREUND, IMMERWAER, *B.* 23, 2855). — Hellgelbes Pulver. Schmelzp.: 206—208°. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

s-Phenylfuryl-p-Aminophenylakrylsäurenitrilthioharnstoff $C_{20}H_{15}N_3SO = C_4H_3O.CH:C(CN).C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_5$. *B.* Aus s-Phenyl-p-Aminobenzylcyanidthioharnstoff und Furfurol (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2856). — Schmelzp.: 159—100°.

5. $\alpha\alpha$-Diphenylfuran-β-Carbonsäure $C_{17}H_{12}O_3 = O\langle{C(C_6H_5):CH \atop C(C_6H_5):\dot{C}.CO_2H}$. *B.* Beim Kochen der isomeree Phenylacetylenbenzoylessigsäure mit rauchender Salzsäure und etwas Alkohol (KAPF, PAAL, *B.* 21, 1489). Beim Erhitzen von Diphenylfurfurandicarbonsäure oberhalb des Schmelzpunktes (PERKIN, *Soc.* 57, 951). Der Aethylester entsteht bei 5—6stündigem Kochen von Phenacylbenzoylessigester mit Alkohol und mäfsig koncentrirter Salzsäure (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3059). $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 = C_{17}H_{11}O_3.C_2H_5 + H_2O$. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 217°. Destillirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich leicht löslich — in der Wärme — in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Diphenylfuran. Wird von alkalischer Chamäleonlösung glatt zu Benzoësäure oxydirt. — Na.Ā. Feine Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Kalilauge. — Ag.Ā. Pulveriger Niederschlag.

Aethylester $C_{19}H_{16}O_3 = C_{17}H_{11}O_3.C_2H_5$. Grofse Krystalle (aus Aether). Schmelzpunkt: 82° (KAPF, PAAL).

Tetrabromid $C_{17}H_{12}Br_4O_3 = O\langle{CBr(C_6H_5).CHBr \atop CBr(C_6H_5).\dot{C}Br.CO_2H}$. Fleischfarbenes, unlösliches Pulver (PERKIN, *Soc.* 57, 953).

F. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

1. Bromoxymethylbrenzschleimsäure $C_6H_5BrO_4 = CH_3.C_4Br(OH)O.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von Dibrommethylbrenzschleimsäure mit Wasser (HILL, JENNINGS, *Am.* 15, 183). — Prismen (aus $CHCl_3$). Krystallisirt (aus Wasser) mit $1 H_2O$ in Primen. Die entwässerte Säure schmilzt bei 153—154°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

2. 2,5-δ-Aldehydobrenzschleimsäure $C_6H_4O_4 + H_2O = CHO.\overset{CH—CH}{\ddot{C}.O.\ddot{C}}.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Kochen von Dibrommethylbrenzschleimsäurebromid mit Wasser (HILL, SAWYER, *B.* 27, 1570). — Blättchen. Schmilzt, wasserfrei, bei 205° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Ag_2O zu Dehydroschleimsäure oxydirt. Bei raschem Erhitzen entsteht ein bei 128° schmelzendes Sublimat $C_6H_4O_5$.

3. Furalacetessigsäure $C_9H_8O_4 = CH_3.CO.C(CH.C_4H_3O).CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$, *B.* Bei eintägigem Erhitzen eines Gemenges von Acetessigester, Fur-

furol und Essigsäureanhydrid auf 150—160° (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* 218, 175). — Grofse, glänzende, trimetrische Krystalle. Schmelzp.: 62—62,5°. Destillirt unzersetzt bei 188 bis 189° bei 30 mm. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Aether und noch schwerer in Ligroïn.

Furfuraminocrotonsäureäthylester $C_{12}H_{14}N_2O_4 = CO\langle{}^{NH.C(CH_3):C.CO_2.C_2H_5}_{NH \qquad \dot{C}H.C_4H_3O}$. *B.* Beim Kochen von Furfurol mit Acetessigsäureester, Harnstoff und Alkohol (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 389). — Trikline (BARTALINI, *G.* 23 [1] 390) Prismen oder auch Schuppen. Schmelzpunkt: 208—209°.

4. Furylävulinsäure $C_{10}H_{12}O_4$. 1. *β-Furylävulinsäure* $CH_3.CO.CH(CH_2.C_4H_3O).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von β-Furalävulinsäure mit Natriumamalgam (KEHRER, KLEBERG, *B.* 26, 351). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 100—101°.

2. *δ-Furylävulinsäure* $C_4H_3O.CH_2.CH(C.O.CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von δ-Furfuralävulinsäure mit Natriumamalgam (KEHRER, KLEBERG, *B.* 26, 347). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 98°.

5. Säuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. *β-Furalävulinsäure* $C_4H_3O.CH:C(CO.CH_3).CH_2.CO_2H$. *B.* Bei vierstündigem Kochen von 58 g Lävulinsäure mit 48 g Furfurol und 45 g entwässertem Natriumacetat (KEHRER, KLEBERG, *B.* 26, 346). Man giefst in $1^1/_2$—2 l siedenden Wassers, filtrirt nach dem Erkalten, neutralisirt das Filtrat genau mit Natron und versetzt die eingeengte Lösung, in der Kälte, mit verd. HCl, solange dadurch noch eine Trübung entsteht. — Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser); Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Zerfällt bei der Destillation in m-Acetyl-α-Oxycumaron $C_{10}H_8O_3$ und H_2O. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Furylävulinsäure. — $Ca(C_{10}H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Amorph.

2. *δ-Furalävulinsäure* $C_4H_3O.CH:CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus Lävulinsäure und Natronlauge (LUDWIG, KEHRER, *B.* 24, 2776). — *D.* Man trägt 30 g NaOH, gelöst in 300 ccm Wasser, in ein auf 56° erwärmtes Gemisch aus 46,4 g Lävulinsäure, gelöst in 500 ccm Wasser, und 38,4 Furfurol, gelöst in 50 ccm Alkohol (von 96 %), ein, erwärmt 5 Minuten lang auf 60°, kühlt dann rasch ab und fällt mit HCl (1 Vol. konc. HCl und 4 Vol. H_2O). Der abfiltrirte Niederschlag wird wiederholt mit heifsem Wasser behandelt, wobei hauptsächlich die δ-Furfuralävulinsäure gelöst wird, während die mitgebildete β,δ-Difuralävulinsäure ungelöst zurückbleibt (HOFACKER, KEHRER, *B.* 28, 918). — Lange Nadeln (aus Wasser); Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 113° (L., K.); 115—116° (H., K.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, schwer in CS_2, Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$, Aceton, Essigäther und Benzol. Liefert, mit HCl-Gas (und Alkohol), n-Dilävulinsäurediäthylester $C_{10}H_{12}O_6(C_2H_5)_2$. — $Ca(C_{10}H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — Ag.Ā.

6. Benzfurilsäure $C_{12}H_{10}O_4$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 2 g Benzfuril $C_6H_5.CO.CO.C_4H_3O$ in eine auf 60° erwärmte Lösung von 5 g KOH in 40 g H_2O (E. FISCHER, *A.* 211, 231). Die völlig erkaltete Lösung wird mit verdünnter H_2SO_4 neutralisirt und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung dampft man, unter vermindertem Druck, stark ein, fällt gelöste Beimengungen durch Ligroïn und verdunstet weiter im Vakuum. — Kurze Prismen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Wird bei etwa 108° braunroth und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur unter Schäumen.

7. Furalbenzoylessigsäure $C_{14}H_{10}O_4 = C_4H_3O.CH:C(CO.C_6H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_{16}H_{14}O_4 = C_{14}H_9O_4.C_2H_5$. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 150° von 10 g Benzoylessigsäureäthylester mit 10 g Furfurol und überschüssigem Essigsäureanhydrid (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 59, 1011). — Glänzende Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn.

G. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

1. Dehydroschleimsäure, Furandicarbonsäure $C_6H_4O_5 = CO_2H.\overset{-O-}{C\quad C}.CO_2H$ ($\dot{C}H.\dot{C}H$). *B.* Bei zweitägigem Erhitzen von Schleimsäure mit überschüssiger, bei 0° gesättigter Brom-

wasserstoffsäure, im Rohr auf 100° (HEINZELMANN, *A*. 193, 184). $C_6H_{10}O_8 = C_6H_4O_5 + 3H_2O$. Bei achtstündigem Erhitzen von Schleimsäure mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 140—150° (SEELIG, *B*. 12, 1083). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Schleimsäure auf 280° (KLINKHARDT, *J. pr.* [2] 25, 42). Bei achtstündigem Erhitzen auf 150° von Alloschleimsäure mit konc. HCl und rauchender HBr (E. FISCHER, *B*. 24, 2139). Beim Erhitzen von Isozuckersäure $C_6H_{10}O_8$ im Salzsäurestrome (TIEMANN, HAARMANN, *B*. 19, 1273). Bei der trockenen Destillation von Hydrochlorfurandicarbonsäure oder beim Kochen dieser Säure mit Kali (TIEMANN, HAARMANN, *B*. 19, 1277). $C_6H_5ClO_5 = C_6H_4O_5 + HCl$. Bei dreistündigem Erhitzen von saurem zuckersaurem Kalium mit konc. Salzsäure auf 150° (SOHST, TOLLENS, *A*. 245, 20; SCHRÖTTER, *M*. 9, 443). Beim Behandeln von δ-Aldehydobrenzschleimsäure mit Ag_2O (HILL, SAWYER, *B*. 27, 1570). — *D*. Man erhitzt gleiche Theile Schleimsäure, koncentrirte Salzsäure und rauchende Bromwasserstoffsäure acht Stunden lang auf 150°. Die ausgeschiedene Dehydroschleimsäure wird abgesogen und mit Wasser gekocht, um Diphenylenoxyd abzutreiben. Die zurückgebliebene Säure löst man in NH_3, fällt die filtrirte Lösung mit HCl und bindet die freie Dehydroschleimsäure an Baryt (KLINKHARDT). — Lange Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus heifsem Alkohol). Schmilzt nicht bei 300°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen. In kaltem Wasser sehr wenig löslich, noch weniger in Alkohol. Wird der wässrigen Lösung durch Aether enzogen; schwer löslich in Aether. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und Brenzschleimsäure. Eine wässrige Lösung von Dehydroschleimsäure scheidet, beim Erwärmen mit Eisenchlorid, eine durchsichtige Gallerte aus. Mineralsäuren und organische Säuren verhindern diese charakteristische Reaktion (KLINKHARDT). Bromwasser in eine heifse, wässrige Lösung von Dehydroschleimsäure eingetragen, bewirkt glatte Spaltung in CO_2 und Fumarsäure. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrobrenzschleimsäure. Dehydroschleimsäure nimmt leicht Wasserstoff auf und bildet zwei isomere Säuren $C_6H_6O_5$. — $Ca.C_6H_2O_5 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Kurze Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Enthält, bei langsamer Krystallisation, $5H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Nadeln (SOHST, TOLLENS). Krystallisirt mit $3^1/_2H_2O$ in Nadeln (SCHRÖTTER). — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag. Schwärzt sich beim Kochen mit Wasser.

Dimethylester $C_8H_8O_5 = C_6H_2O_5(CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 112° (ZENONI, *G*. 20, 519.

Diäthylester $C_{10}H_{12}O_5 = C_6H_2O_5(C_2H_5)_2$. Rhombische (?) Säulen. Schmelzp.: 47° (HEINZELMANN, *A*. 193, 190).

Ein **Anhydrid** der Dehydroschleimsäure scheint nicht zu existiren. Beim Erhitzen dieser Säure mit Acetylchlorid entstehen Essigsäure und Dehydroschleimsäurechlorid (KLINKHARDT).

Dehydroschleimsäurechlorid $C_6H_2O_3.Cl_2$. *B*. Aus Dehydroschleimsäure und 2 Mol. PCl_5 (KLINKHARDT, (*J. pr.* [2] 25. 46). — Krystalle. Schmelzp.: 80°. Sublimirt in breiten Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dehydroschleimsäureamid $C_6H_6N_2O_3 = C_4H_2O(CO.NH_2)_2$. *B*. Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von Dehydroschleimsäurechlorid in absolutem Aether (KLINKHARDT, (*J. pr.* [2] 25, 48). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt nicht bei 240°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in heifsem Wasser.

2. Säuren $C_8H_8O_5$.

1. ***2,5-Carbopyrotritarsäure, Dimethylfurandicarbonsäure, Carbuvinsäure***

$$\begin{matrix} CO_2H.C{-}C.CO_2H \\ CH_3.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CH_3 \end{matrix}$$

. *B*. Bei kurzem Kochen von Diacetbernsteinsäurediäthylester mit verd. Schwefelsäure entsteht Carbopyrotritarsäuremonoäthylester, bei längerem Kochen freie Carbopyrotritarsäure (HARROW, *A*. 201, 152). $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 = C_8H_7O_5.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. — *D*. Man kocht längere Zeit je 20 g Diacetbernsteinsäurediäthylester mit 150 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) und destillirt den gebildeten Pyrotritarsäureester im Dampfstrome ab. Aus dem Rückstande krystallisirt die freie Carbopyrotritarsäure. — Die Carbopyrotritarsäure krystallisirt aus kochendem Wasser, worin sie nicht leicht löslich ist, in sehr kleinen Nadeln, bei langsamer Abkühlung mit $^1/_2H_2O$ (KNORR, *B*. 22, 158). Schmelzp.: 230—231°. Fast unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Fast unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, Pyrotritarsäure, α-Dimethylfuran und wenig Uvinon $C_{14}H_{12}O_4$. Wird, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Bernsteinsäure gespalten. — $Na.C_8H_7O_5 + 3H_2O$ (?). Lange Nadeln, wenig löslich in Alkohol. — $K.C_8H_7O_5$. Schwer löslich (KNORR). — $Ca.H_8H_6O_5$. Krystal-

linischer Niederschlag; Nadeln (aus heifsem Wasser) (FITTIG, FEIST, *A.* 250, 194). — Ba.Ā + $^1/_2 H_2O$ (F., F.). Gleicht dem Calciumsalz; vgl. KNORR, *B.* 17, 2864. — $Ag.C_8H_7O_5$. Flockiger Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln. — $Ag_2.C_8H_6O_5$. Wird durch Fällen des Dinatriumsalzes mit $AgNO_3$ erhalten (H.; KN.). Kocht man die Lösung des Natronsalzes, vor dem Fällen, so scheidet sich das Silbersalz nicht in amorphen Flocken, sondern in deutlichen Krystallen ab.

Monomethylester $C_9H_{10}O_5 = C_8H_7O_4.CH_3$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von 1 Thl. des Dimethylesters mit 10 Thln. rauchender Salzsäure (KNORR, CAVALLO, *B.* 22, 155). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 129°. — $Ag.C_9H_9O_5$. Niederschlag. Liefert bei der Destillation Pyrotritarsäuremethylester $C_7H_7O_3.CH_3$.

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_5 = C_8H_6O_5(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalze $C_8H_6O_5.Ag_2$ und CH_3J (KNORR, CAVALLO). — Krystallmasse. Schmelzp.: 63—64°; Siedep.: 266 (i. D.) bei 756 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Monoäthylester $C_{10}H_{12}O_5 = C_8H_7O_5.C_2H_5$. *B.* Siehe Carbopyrotritarsäure. Entsteht auch bei längerem Kochen von Diacetbernsseinsäurediäthylester für sich oder bei mehrstündigem Stehen desselben mit konc. HCl (KNORR, *B.* 17, 2864). Aus dem Silbersalz $Ag.C_8H_7O_5$ und C_2H_5J (HARROW). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 81° (H.); 83° (K.). Destillirt unzersetzt (KNORR, CAVALLO, *B.* 22, 153). Etwas löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich leicht in Soda und in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Alkohol und Pyrotritarsäure. — $Ca(C_{10}H_{11}O_5)_2 + 3H_2O$. Nadeln (FITTIG, FEIST, *A.* 250, 195). — $Ba.Ā_2 + 4H_2O$. Nadeln (F., F.). — $Ag.C_{10}H_{11}O_5$. Voluminöser Niederschlag (KNORR, CAVALLO, *B.* 22, 154).

Methyläthylester $C_{11}H_{14}O_5 = CH_3O.C_8H_6O_3.OC_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Monoäthylesters und CH_3J oder aus dem Silbersalze des Monomethylesters und C_2H_5J (KNORR, CAVALLO, *B.* 22, 156). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 276,5° (i. D.) bei 756 mm. Liefert mit rauchender Salzsäure den Monomethyl- und den Monoäthylester.

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_5 = C_8H_6O_5(C_2H_5)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Diacetbernsteinsäurediäthylester mit Vitriolöl oder beim Erwärmen desselben mit koncentrirter Phosphorsäure (KNORR, *B.* 17, 2866). $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 = C_8H_6O_5(C_2H_5)_2 + H_2O$. Man verdünnt die Lösung mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 275,5° bei 735 mm; 284° (i. D.) (KNORR, CAVALLO, *B.* 22, 153).

2. ***Isocarbopyrotritarsäure, 2,3-Diacetbernsteinsäureanhydrid***

$CH_3.C.O$
$(CO_2H).\ddot{C}.C$ ⟩ CO. *B.* Der Aethylester entsteht beim Erhiten von r e i n e m α-Diacetyl-
$CH_3.\ddot{C}.OH.$

bernsteinsäurediäthylester auf 170—190° (KNORR, *B.* 22, 159) oder bei kurzem Kochen desselben mit alkoholischem Kali (KNORR, HABER, *B.* 27, 1158). $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 = C_8H_7O_5.C_2H_5 + C_2H_5(OH)$. Man löst in verd. Kalilauge und entfernt, durch Aether, den beigemengten Pyrotritarsäureäthylester und Carbopyrotritarsäurediäthylester. Man säuert die Natronlösung an und verseift den gefällten Ester (1 Thl.) durch 5—10 minutenlanges Kochen mit 8 Thln. Natronlauge (von 20 $^0/_0$). Man kühlt auf 0° ab und giesst in verd. H_2SO_4. — Zersetzt sich, langsam erhitzt, bei 200°, rasch erhitzt bei 209° in CO_2 und $C_7H_8O_3$ (ein Gemenge zweier Körper). Reducirt Gold-, Silber- und Kupfersalze etc. Gegen koncentrirte Alkalien beständig. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Acetonylaceton. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Carbopyrotritarsäure. — $Ba(C_8H_7O_5)_2 + 2H_2O$. Feine Krystalle.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_5 = C_8H_7O_5.C_2H_5$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 110°. Siedet gegen 280° bei 15 mm (KNORR). Zersetzt sich etwas bei der Destillation an der Luft. Leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether und $CHCl_3$, sehr schwer in Wasser und verdünnten Säuren, leicht in Alkalien, Soda und Ammoniak; daraus durch CO_2 fällbar. Brom erzeugt ein Dibromderivat. Rauch. HNO_3 erzeugt ein Nitroderivat. Mit NH_3 und Eisessig entsteht ein Körper $C_{10}H_{13}NO_4$; wässriges NH_3 erzeugt einen Körper $C_{10}H_{17}N_3O_3$. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 180° entsteht Diacetbernsteinsäurediäthylester. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Die alkoholische Lösuug wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. Reducirt Gold- und Silbersalze schon in der Kälte. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Dimethylphenylpyrazolon $C_{20}H_{18}N_4O_2$ und mit Hydroxylamin zu Bis-Phenylmethylisoxazolon $C_8H_8N_2O_4$. α-Diphenylhydrazin erzeugt Diacetbernsteindiphenylhydrazidsäureäthylester-Bisdiphenylhydrazon. — $Na.C_{10}H_{11}O_5$. — $K.C_{10}H_{11}O_5$.

Körper $C_{10}H_{13}NO_4$. Beim Erhitzen von Isocarbopyrotritarsäureäthylester mit essigsaurem NH_3 und Eisessig (KNORR, HABER, *B.* 27, 1162). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 220—221°.

Körper $C_{10}H_{17}N_3O_3$. *B.* Beim Behandeln von Isocarbopyrotritarsäureäthylester mit koncentrirtem, wässrigem NH_3, in der Kälte (KNORR, HABER, *B.* 27, 1163). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 260°, unter Zersetzung.

Bis-Phenylmethylisoxazolon $C_8H_8N_2O_4 = \begin{matrix} & N.O.CO & CO.O.N \\ CH_3.\ddot{C} & \dot{C}H.\dot{C}H & \ddot{C}.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Oxydimethylpyrroldicarbonsäureester, aus Diacetbernsteinsäureester und Hydroxylamin (KNORR, *A.* 236, 298; MÜNCHMEYER, *B.* 19, 1849). Beim Erwärmen von Isocarbopyrotritrarsäureester mit Hydroxylamin, in essigsaurer Lösung (KNORR, *B.* 22, 162). — Haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Verpufft bei 190°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Kräftige Säure.

Dibromisocarbopyrotritarsäureäthylester $C_{10}H_{10}Br_2O_5$. *B.* Beim Eintragen von Isocarbopyrotritarsäureäthylester in eiskaltes Brom (KNORR, HABER, *B.* 27, 1161). — Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

Nitroisocarbopyrotritarsäureäthylester $C_{10}H_{11}NO_7 = C_8H_6(NO_2)O_5.C_2H_5$. *B.* Aus Isocarbopyrotritarsäureäthylester und HNO_3 (spec. Gew. = 1,54) (KNORR, HABER, *B.* 27, 1162). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59°.

3. ***Methronsäure, Sylvancarbonessigsäure, Methylfurancarbonessigsäure*** $\begin{matrix} CO_2H.C\!-\!-CH \\ CH_3.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *B.* Der Monoäthylester entsteht bei 10stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) Acetessigester mit (1 Mol.) Essigsäureanhydrid und (1 Mol.) entwässertem bernsteinsaurem Natrium (FITTIG, EYNERN, *A.* 250, 178). $C_6H_{10}O_3 + C_4H_6O_4 = C_8H_7O_5.C_2H_5 + 2H_2O$. Man löst das Produkt in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Dann säuert man die Sodalösung mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Den in den Aether übergegangenen Ester der Methronsäure verseift man durch Erwärmen mit Salzsäure. Entsteht, neben Sylvancarbonacetessigester $C_{10}H_8O_6(C_2H_5)_2$, bei mehrtägigem Stehen von Glyoxal mit Acetessigester und Chlorzinklösung (POLONOWSKY, *A.* 246, 5). $2C_6H_{10}O_3 + C_2H_2O_2 + H_2O = 2C_2H_5.OH + C_2H_4O_2 + C_8H_8O_5$. — Kurze Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 204—205°. Sublimirt, beim raschen Erhitzen, unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, weniger in Aether und Eisessig, fast unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2. Spaltet sich beim Erhitzen in CO_2 und Pyrotritarsäure. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Unverändert löslich in kaltem Vitriolöl. Zerfällt, beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 208°, in CO_2 und Acetonylaceton $CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_2H_3O$. Bromwasser spaltet $CHBr_3$ ab. Wird durch konc. Salpetersäure zu Oxalsäure und Essigsäure oxydirt. — $(NH_4)_2.C_8H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine (absol.) alkoholische Lösung der Säure. Mikroskopische Nadeln; schwer löslich in Alkohol. Unbeständig. — $Ca(C_8H_7O_5)_2$. Krystallinischer Niederschlag. Aeufserst schwer löslich in siedendem Wasser. — $Ca.C_8H_6O_5 + 2(?)H_2O$. — $Ba(C_8H_7O_5)_2$. Nadeln. — $Ba.C_8H_6O_5$. Gummiartig (F., F.). Hält $2H_2O$ (P.). — $Ag_2.C_8H_6O_5$. Niederschlag (F., F.). Hält $1H_2O$ (P.).

Methylester $C_9H_{10}O_5 = C_8H_7O_5.CH_3$. *B.* Entsteht, neben dem Dimethylester, aus der Säure mit CH_4O und HCl (POLONOWSKY, *A.* 246, 12). — Glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 98°. Löslich in Soda. — $Ag.C_9H_9O_5$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_5 = C_8H_6O_5(CH_3)_2$. Flüssig. Unlöslich in Soda (POLONOWSKY, *A.* 246, 12).

Monoäthylester $C_{10}H_{12}O_5 = C_8H_7O_5.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure (FITTIG, EYNERN). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 75,5—76° (F., E.; P.). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwieriger in CS_2. — $Ca(C_{10}H_{11}O_5)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln oder Primen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nädelchen. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln (aus heifsem Wasser).

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_5 = C_8H_6O_5(C_2H_5)_2$. Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas (FITTIG, EYNERN). — Flüssig. Siedep.: 300—305°.

4. ***Furylmalonsäure*** $C_4H_3O.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Furalmalonsäure $C_8H_6O_5$ durch Natriumamalgam (MARCKWALD, *B.* 21, 1083). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Wasser, Aether und Eisessig, fast unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Zerfällt, bei der Destillation, in Furfurpropionsäure und CO_2. — $Ag_2.C_8H_6O_5$. Käsiger Niederschlag.

Anilinofurylmalonsäurediäthylester $C_{18}H_{21}NO_5 = C_4H_3O.CH(NH.C_6H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen (in absol. Aether) von Furalmalonsäureester und (1 Mol.) Anilin (GOLDSTEIN, *B.* 28, 1455). Man lässt einige Tage stehen. — Prismen. Schmelzp.: 72—73°.

3. Furalmalonsäure

3. Furalmalonsäure $C_8H_6O_5 = C_4H_3O.CH:C(CO_2H)_2$. *B.* Der Diäthylester entsteht bei eintägigem Sieden von (1 Mol.) Furfurol und (1 Mol.) Malonsäurediäthylester mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (MARCKWALD, *B.* 21, 1081). — *D.* Man erwärmt ein Gemisch aus gleichen Thln. Furfurol, Malonsäure und Eisessig 9—10 Stunden lang auf schwach siedendem Wasserbade (LIEBERMANN, *B.* 27, 285). — Derbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 205° (L.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, CS_2 und Benzol, unlöslich in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, in Furfurakrylsäure und CO_2. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen Furfurakrylsäure und Allofurfurakrylsäure, sowie deren Anhydride. Verbindet sich direkt mit Anilin zu Anilinofurylmalonsäure. — $Ag_2.C_8H_4O_5$. Käsiger Niederschlag.

Monoäthylester $C_{10}H_{10}O_5 = C_8H_5O_5.C_2H_5$. *B.* Bei kurzem Behandeln des Diäthylesters mit alkoholischem Kali (MARCKWALD, *B.* 21, 1082). Man fällt mit H_2O, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Große, rhombische Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 102,5°. Ziemlich löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $Ag.C_{10}H_9O_5$. Feine Nädelchen (aus heißem Alkohol).

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_8H_4O_5.(C_2H_5)_2$. Große Prismen. Schmelzp.: 41° (LIEBERMANN, *B.* 27, 289). Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 293° (M.).

Amid $C_8H_8N_2O_3 = C_4H_3O.CH:C(CO.NH_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von 0,01 g Natrium, gelöst in 2 ccm absol. Alkohol, in ein auf 50° erwärmtes Gemenge aus 3 g Furfurol und 3 g Malonamid (HEUCK, *B.* 28, 2255). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 200°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn. Zerfällt, mit Säuren und Alkalien, in Furfurol und Malonsäure.

Furalmalonitril $C_8H_4N_2O = C_4H_3O.CH:C(CN)_2$. *B.* Beim Erhitzen von (4 g) Furfurcyanakrylsäureamid mit (5 g) PCl_5 (HEUCK, *B.* 28, 2252). Aus (1 Mol.) Furfurol mit (1 Mol.) Malonsäurenitril und wenig Natriumäthylat (H.). Beim Erhitzen von Furalmalonamid mit PCl_5 (H.). — Gelbe Blättchen und Nadeln (aus heißem Ligroïn). Schmelzp.: 76°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$. Wird durch alkoholische Kalilauge vorübergehend intensiv blau, durch alkoholisches NH_3 kirschroth gefärbt.

Nitrofuralmalonsäure $C_8H_5NO_7 = C_4H_2(NO_2)O.CH:C(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{12}H_{13}NO_7 = C_8H_3NO_7.(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von Furalmalonsäurediäthylester in HNO_3 (spec. Gew. = 1,48) (HEUCK, *B.* 28, 2257). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°.

Nitril $C_8H_3N_3O_3 = C_4H_2(NO_2).CH:C(CN)_2$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, von Furalmalonitril in HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (HEUCK, *B.* 28, 2257). — Glänzende, gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 179° unter Zerzetzung.

4. Methylmethronsäure $C_9H_{10}O_5 = \begin{matrix} CO_2H.C \quad C.CH_3 \\ CH_3.\ddot{C}\cdot O.\ddot{C}.CH_2.CO_2H \end{matrix}$ (?). *B.* Der Monoäthylester entsteht beim Kochen eines Gemisches gleicher Moleküle Acetessigester, brenzweinsauren Natrons (bei 180° getrocknet) und Essigsäureanhydrid (FITTIG, DIETZEL, *A.* 250, 195). Man erhitzt, nach Beendigung der Reaktion, einige Stunden auf 135—140°. Man gießt das heiße Reaktionsprodukt in Schalen, erwärmt auf dem Wasserbade, schließlich unter Zusatz von etwas Wasser, um Essigsäure zu entfernen, und zieht mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in siedendem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Den in den Aether übergegangenen Aethyläther verseift man durch Baryt. — Feine Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, leicht in Aether und Eisessig, fast unlöslich in Ligroïn. Zerfällt bei 240—250° in CO_2 und Methyluvinsäure $C_8H_{10}O_3$. — $Ca.C_9H_8O_5 + 3H_2O$. Kurze Prismen (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Seideglänzende Warzen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

Monoäthylester $C_{11}H_{14}O_5 = C_9H_9O_5.C_2H_5$. *B.* Siehe die Säure. Aus dem Diäthylester und 1 Mol. alkoholischem Kali bei —20° (FITTIG, DIETZEL). — Syrup. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol u. s. w. — $Ca(C_{11}H_{13}O_5)_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln

(aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Gummiartig. Aeufserst löslich in Wasser und absolutem Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_{13}H_{18}O_5 = C_9H_8O(C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas, bei 0° (FITTIG, DIETZEL, *A.* 250, 201). — Oel. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 279—280°; siedet unzersetzt bei 175—176° bei 20 mm.

5. Furilsäure $C_{10}H_8O_5 = (C_4H_3O)_2.C(OH).CO_2H$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. fein zerriebenem Furil $C_4H_3O_2.CO.CO.C_4H_3O$ in 25 Thln. 15procentiger Kalilauge bei 80° (E. FISCHER, *A.* 211, 222). Die stark abgekühlte Lösung wird mit verd. H_2SO_4 übersättigt und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Man koncentrirt, durch Eindampfen, die ätherische Lösung, fällt durch Ligroïn gelöste Harze und verdunstet weiter. — Feine Nadeln. Sehr unbeständig, namentlich im feuchten Zustande. Zersetzt sich bei 100° vollständig. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung scheidet schon bei 0°, nach einigen Stunden, ein dunkles Harz ab; viel beständiger in alkalischer Lösung. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelbrauner Farbe.

Isomer mit Dioxymethylcumarilsäure (s. d.).

Dibromfurilsäure $C_{10}H_6Br_2O_5$. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Dibromfuril mit 4 Thln. Barythydrat und 25 Thln. Wasser (FISCHER). — Gleicht der Furilsäure. Die alkoholische Lösung färbt sich, beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure, tief fuchsinroth, und auf Zusatz von Wasser fallen rothe Flocken aus, die sich in Aether mit rother, in Alkalien mit gelber Farbe lösen. — $Ba(C_{10}H_5Br_2O_5)_2$ (im Vakuum getrocknet). Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

6. Furfurisophtalsäure $C_{12}H_8O_5 = C_4H_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von (50 g) Brenztraubensäure mit (28 g) Furfurol und (120 g) krystallisirtem Aetzbaryt, gelöst in (1 l) Wasser (DÖBNER, *B.* 24, 1752). — Glänzende Nadeln (aus Aceton). Schmilzt gegen 290° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

7. βδ-Difuryllävulinsäure $C_{15}H_{16}O_5 = C_4H_3O.CH_2.CH_2.CO.CH(CH_2.C_4H_3O).CH_2.CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von βδ-Difurallävulinsäure mit Natriumamalgam (KEHRER, KLEBERG, *B.* 26, 351). — Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 71—72°.

8. βδ-Difurallävulinsäure $C_{15}H_{12}O_5 = C_4H_3O.CH:CH.CO.C(:CH.C_4H_3O).CH_2.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben δ-Furallävulinsäure, aus Furfurol, gelöst in Alkohol, mit Lävulinsäure und Natron (KEHRER, KLEBERG, *B.* 26, 349). — *D.* Siehe δ-Furallävulinsäure (HOFACKER, KEHRER, *B.* 28, 918). — Feine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 148°. Sehr schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in Alkohol, unlöslich in Ligroïn und CS_2. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen nur Ameisensäure und CO_2. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Difuryllävulinsäure $C_{15}H_{16}O_5$. Die Lösung in Vitriolöl ist tief kornblumenblau. — $Ca(C_{15}H_{11}O_5)_2 + 3H_2O$. Gelbe, glänzende Nadeln. — $Cd.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Pb\bar{A}_2 +$ — $Ag\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

9. Diphenylfurandicarbonsäure $C_{18}H_{12}O_5 = \begin{array}{c} C_6H_5.C.O.C.C_6H_5 \\ CO_2H.\ddot{C}-\ddot{C}.CO_2H \end{array}$. *B.* Bei 24stündigem Kochen von Dibenzoylbernsteinsäurediäthylester mit 30procentiger Schwefelsäure (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 61; PERKIN, *Soc.* 47, 266; 57, 954; PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 168). Der erhaltene Niederschlag wird mit Soda behandelt, die Lösung mit verd. H_2SO_4 gefällt und der Niederschlag aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. — Nadeln (aus Essigsäure von 70%). Schmelzp.: 238°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Eisessig. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, das Anhydrid $C_{18}H_{10}O_4$ und, beim Erhitzen für sich, Diphenylfurancarbonsäure. Liefert mit Alkalien sofort Salze $Me.C_{18}H_{12}O_6$ der Dibenzoylbernsteinsäure. Liefert, beim Glühen mit Natriumkalk, Acetophenon. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen blau. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag (P., C.).

Anhydrid $C_{18}H_{10}O_4 = \begin{array}{c} C_6H_5.C.O.C.C_6H_5 \\ CO.\ddot{C}-\ddot{C}.CO \\ \llcorner\!-\!O\!-\!\lrcorner \end{array}$. *B.* Bei einstündigem Kochen von Diphenylfurandicarbonsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BAEYER, PERIN,; PERKIN, *Soc.* 47, 269). — Silberglänzende Blättchen (aus heifser Essigsäure. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 254—255°. Schwer löslich in CS_2, Aether und in heifsem Alkohol mit

violetter Fluorescenz, leicht in heißem Benzol und in $CHCl_3$. Wird von NH_3 und Alkalicarbonaten nicht angegriffen. Geht, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Dibenzoylbernsteinsäure über.

H. Säuren mit sechs und sieben Atomen Sauerstoff.

1. β-Aethoxylfurylmalonsäure $C_{10}H_{12}O_6 = C_4H_3O.CH(O.C_2H_5).CH(CO_2)_2$. **Diäthylester** $C_{14}H_{20}O_6 = C_{10}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Furalmalonsäureester mit Natriumäthylat (LIEBERMANN, *B.* 26, 1878). — Oel. — $Na.C_{14}H_{19}O_6$.

2. Sylvancarbonacetessigsäure $C_{10}H_{20}O_6 = \begin{matrix} CH_3.C.O.C.CH(CO_2H).CO.CH_3 \\ CO_2H.\ddot{C} \quad \ddot{C}H \end{matrix}$.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_6 = C_{10}H_8O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht in 2 isomeren Formen, neben Sylvancarbonessigsäure $C_8H_8O_5$, aus Glyoxal und Acetessigsäureäthylester (POLONOWSKY, *A.* 246, 18). $2C_4H_5O_3.C_2H_5 + C_2H_2O_2 = C_{10}H_8O_6(C_2H_5)_2 + 2H_2O$. — *D.* Siehe Sylvancarbonessigsäure. Der in Natronlauge unlösliche Antheil des Einwirkungsproduktes scheidet, beim Stehen an feuchter Luft, eine kleine Menge des α-Diäthylesters aus. Man filtrirt davon ab und destillirt das Filtrat.

a. α-Modifikation. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 139°. Unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird von Säuren, Alkalien, Acetylchlorid und Phenylhydrazin nicht angegriffen.

b. β-Modifikation. Hellgelbes Oel. Mischt sich mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali entsteht etwas Sylvancarbonessigsäure.

3. Methyldihydrofurantricarbonsäure $C_8H_8O_7 = \begin{matrix} CO_2H.C - CH.CO_2H \\ CH_3.\ddot{C}.O.\dot{C}H.CO_2H \end{matrix}$. **Triäthylester** $C_{14}H_{20}O_7 = C_8H_5O_7(C_2H_5)_3$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Kochen von 47,6 g Chlorfumarsäureester oder Chlormaleïnsäureester mit Natriumacetessigester (30 g Acetessigester und 5,4 g Na, gelöst in 150 ccm absol. Alkohol) (RUHEMANN, TYLER, *Soc.* 69, 532). — Flüssig. Siedep.: 188—189° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,1580 bei 16°. Brechungsvermögen n_D = 1,470. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in CO_2, Alkohol und Acetonyläpfelsäure $C_7H_{10}O_6$. Beim Schütteln mit NH_3 entsteht der Amidsäureester $C_{10}H_{14}N_2O_5$.

Methyloxydihydropyridondicarbonamidsäureester (?) $C_{10}H_{14}N_2O_5 = \begin{matrix} NH.C(CH_3):C.CO.NH_2 \\ \dot{C}O.CH(OH).\dot{C}H.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Stehen von Methyldihydrofurantricarbonsäureester mit konc. NH_3 (R., T., *Soc.* 69, 533). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 195°.

I. Aldehyde.

1. Furfurol $C_5H_4O_2 = \begin{matrix} O \\ CH.C.COH \\ \ddot{C}H.\ddot{C}H \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation von Zucker mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (DÖBEREINER, *A.* 3, 141) oder des Zuckers für sich (VÖLCKEL, *A.* 85, 65). Entsteht in kleiner Menge auch beim Kochen von Zucker mit verdünnter Wein- oder Milchsäure und sogar beim bloßen Kochen mit Wasser; findet sich daher im Biere und namentlich in Branntweinfuselölen (K. FÖRSTER, *B.* 15, 230, 322). Bei der Destillation von Getreidemehl, Sägemehl (STENHOUSE, *A.* 35, 301) oder Kleie (FOWNES, *A.* 54, 52) mit mäßig verdünnter Schwefelsäure. Bei der Destillation von Kleie mit Chlorzinklösung (BABO, *A.* 85, 100). Bei der Destillation von Stärke, Cellulose oder arabischem Gummi mit verdünnter Schwefelsäure wird kein Furfurol erhalten (GUDKOW, *Z.* 1870, 362). Bei der Destillation von Seealgen (Fucus nodosus u. a.), Moos (Sphagnum), Flechten (Cetraria islandica, Usnea u. a.) mit verdünnter Schwefelsäure oder HCl (STENHOUSE, *A.* 74, 284; OLIVERI, PERATONER, *G.* 19, 635; BIELER, TOLLENS, *A.* 258, 114). Bei der trockenen Destillation des Holzes (VÖLCKEL), namentlich von Eichenholz, und wenn dabei die Temperatur unter 200° gehalten wird (HILL, *Am.* 3, 36) oder beim Erhitzen von Holz mit Wasser auf 198° (neben Holzgeist, Terpen, Cymol) (WILLIAMS, *J.* 1872, 769). Viel Furfurol wird bei der Bereitung von Garancin (durch Kochen von Krapp mit Schwefelsäure) erhalten (STENHOUSE, *A.* 156, 197). Furfurol entsteht bei der Destillation von Kohlehydraten überhaupt und von Glykosiden, beim Backen

des Brotes, Rösten des Kaffees u. s. w. (SCHIFF, *A.* 239, 382). Beim Kochen von Eiweißskörpern mit Schwefelsäure (UDRANSZKY, *H.* 12, 392). Beim Destilliren von Arabinose oder Gummi arabicum, Kirschgummi, Traganthgummi, Xylose mit verdünnter Schwefelsäure (1:3) (STONE, TOLLENS, *A.* 249, 237). — *D.* Man destillirt 100 Thle. Kleie mit 100 Thln. koncentrirter Schwefelsäure und 300 Thln. Wasser, bis 300 Thle. übergegangen sind. Das Destillat neutralisirt man mit Soda und destillirt, nach dem Zusatz von Kochsalz, die Hälfte ab. Das Destillat wird wieder rektificirt, wobei das Furfurol anfangs übergeht. Die vom Furfurol getrennte Flüssigkeit versetzt man mit NH_3, um Furfurin zu fällen (SCHWANERT, *A.* 116, 258; vgl. STENHOUSE, *A.* 74, 280). Das rohe Furfurol digerirt man einige Stunden mit sehr verdünnter Schwefelsäure, indem man von Zeit zu Zeit kleine Mengen $K_2Cr_2O_7$ zusetzt. Dadurch wird ein beigemengtes Oel oxydirt. Das Furfurol wird über $CaCl_2$ entwässert und destillirt (STENHOUSE, *A.* 156, 198). Ausbeute: 3 Thle. Man destillirt Gerstenstroh mit Schwefelsäure (von 40 %), indem man durch Wasserzufluss das Niveau in der Retorte stets auf gleicher Höhe erhält (CROSS, BEVAN, SMITH, *B.* 28, 1940).

Nach Bittermandelöl und Zimmtöl riechende Flüssigkeit; Siedep.: 161°; spec. Gew. = 1,1636 bei 13,5° (STENHOUSE). Siedep.: 160,5—160,7° bei 742 mm; spec. Gew. = 1,00255 bei 160,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 103). Spec. Gew. = 1,1594 bei 20°/4°; Brechungsvermögen: μ_α = 1,51862 (BRÜHL, *A.* 235, 7; vgl. KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 353). Mol.-Verbrennungswärme = 559,8 Cal. (BERTHELOT, RIVALS, *A. ch.* [7] 7, 36). Löslich in 11 Thln. Wasser bei 13°. Reducirt Silberoxyd unter Bildung von Brenzschleimsäure. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in Brenzschleimsäure und Furfuralkohol. Letzterer entsteht auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Furfurol. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Cyankaliumlösung, in das polymere Furoïn $C_{10}H_8O_4$ um; bei der Einwirkung von KCN auf ein Gemenge von Furfurol und Bittermandelöl entsteht Benzfuroïn $C_{12}H_{10}O_3$. Verbindet sich mit Aldehyden $C_nH_{2n}O$ zu Aldehyden $C_nH_{2n-8}O_2$ ($C_5H_4O_2 + C_2H_4O = C_7H_6O_2 + H_2O$). Beim Erhitzen von Furfurol mit einem Gemisch von Säureanhydriden $C_nH_{2n-2}O_3$ und Salzen entstehen Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$. ($C_5H_4O_2 + (C_2H_3O)_2O = C_7H_6O_3 + C_2H_4O_2$). Selbst in stark verdünnter wässriger Furfurollösung erzeugt Phenylhydrazin einen Niederschlag von Phenylfurfurazid $C_6H_5N_2H.C_5H_4O$ (s. Phenylhydrazin) (empfindliche Reaktion auf Furfurol) (E. FISCHER, *B.* 17, 574). Eine mit etwas Alkohol versetzte Mischung gleicher Vol. Eisessig und Xylidin wird durch Furfurol intensiv roth gefärbt (empfindliche Reaktion) (SCHIFF, *B.* 20, 541; *A.* 239, 380). Liefert, mit Nitroäthan und Kali, Furfurnitroäthylen $C_4H_3O.CH:CH.NO_2$. Liefert, mit Zinkäthyl, ein Additionsprodukt, aus welchem, durch Wasser, Aethylfurfurcarbinol $C_7H_{10}O_2$ abgeschieden wird. Furfurol und Aceton: siehe das Keton $C_8H_8O_2$. Aus Furfurol und PCl_5 entsteht ein schwarzer Körper $C_{10}H_6O_8$ (?) (SCHIFF, *A.* 239, 378). Furfurol, einem Hunde eingegeben, tritt im Harn als Brenzschleimsäure, Pyromykursäure $C_7H_7NO_4$ und Furfurakrylursäure $C_9H_9NO_4$ auf (JAFFÉ, COHN, *B.* 20, 2312). Der Harn von Hühnern, denen Furfurol eingegeben ist, enthält Brenzschleimsäure und Pyromucinornithursäure (JAFFÉ, COHN, *B.* 21, 3462).

Bestimmung des Furfurols: Man versetzt die neutrale oder schwach essigsaure Lösung des Furfurols mit der Lösung von (1 g) Phenylhydrazinhydrochlorid in 500 ccm Wasser, deren Wirkungswerth gegen eine Furfurollösung von bekanntem Gehalt bestimmt ist, kocht rasch auf, kühlt schnell ab und filtrirt. Das Filtrat kocht man mit FEHLING'scher Lösung auf. Erfolgt hierbei Kupferreduktion, so ist zu viel Phenylhydrazinlösung hinzugefügt (STONE, *B.* 24, 3019). CHALMOT, TOLLENS (*B.* 24, 3579) fällen die schwach essigsaure Furfurollösung mit essigsaurem Phenylhydrazin und wägen den Niederschlag. Für den gelöst bleibenden Antheil desselben sind 0,025 g in Rechnung zu bringen. — Bestimmung auf kolorimetrischem Wege mit Essigsäure und Anilin (gelöst in Alkohol): CHALMOT, *Am.* 15, 25. Bestimmung durch Fällen mit Phloroglucin und HCl: WEIBEL, ZEISEL, *M.* 16, 310.

$C_5H_4O_2 + NaHSO_3$. Krystallblätter, leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist (SCHWANERT).

Furfurolammoniumpikramat $C_5H_4O_2 + NH_2.C_6H_2(NO_2)_2.OH.NH_3$. Goldglänzende Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 185°, ohne zu schmelzen (SCHIFF, *A.* 239, 365).

Furfuramid $C_{15}H_{12}N_2O_3 = (C_5H_4O)_3N_2$. *B.* Man lässt Furfurol mit 5 Vol. wässrigem Ammoniak stehen. Bei Anwendung von wässriger Furfurollösung dauert die Ausscheidung des Amids einige Tage (FOWNES, *A.* 54, 55). $3C_5H_4O_2 + 2NH_3 = C_{15}H_{12}N_2O_3 + 3H_2O$. Man reinigt durch Krystallisiren aus Weingeist. — Dünne, kurze Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 117° (R. SCHIFF, *B.* 10, 1188). Zerfällt mit Säuren sofort in NH_3 und Furfurol. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge geht es in die isomere Base Furfurin über. Mit Schwefelwasserstoff entsteht Thiofurfurol.

Furfurin $C_{15}H_{12}N_2O_3$. *B.* Beim Eintragen von Furfuramid in siedende, verdünnte Kalilauge (FOWNES, *A.* 54, 59) oder bei halbstündigem Erhitzen desselben auf 110—120° (BERTAGNINI, *A.* 88, 128). Leitet man trocknes Ammoniakgas in, auf 110—120° erhitztes, Furfurol, so wird direkt Furfurin gebildet. — *D.* Man kocht 10—15 Minuten lang Furfuramid mit sehr verdünnter Kalilauge und löst das ausgeschiedene Furfurin (nach dem Waschen) in einer überschüssigen, kochenden, verdünnten Oxalsäurelösung. Das gebildete Furfurindioxalat löst man in 90—100 Thln. siedenden Wassers und fällt mit überschüssigem Ammoniak (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 313). — Krystallisirt (aus Wasser) in feinen Nadeln (kleine rhombische Prismen). Schmelzp.: 116° (R. SCHIFF, *B.* 10, 1188). Löst sich in 135 Thln. siedendem Wasser (FOWNES), in 4800 Thln. Wasser bei 8° (STENHOUSE, *A.* 74, 291). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren alkalisch. Bildet mit Säurechloriden unbeständige Additionsprodukte (s. Acetyl- und Benzoylfurfurin). Beim Eintragen von Natrium in eine warme, alkoholische Furfurinlösung entsteht ein Körper $C_{20}H_{16}N_2O_4 = \begin{matrix} C_4H_3O.CH.N:CH.C_4H_3O \\ C_4H_3O.\dot{C}H.N:\dot{C}H.C_4H_3O \end{matrix}$, der (aus Alkohol) in gelben Blättchen krystallisirt und bei 174° schmilzt (GROSSMANN, *B.* 22, 2305).

Salze: SVANBERG, BERGSTRAND, *J.* 1855, 560. $F = C_{15}H_{12}N_2O_3$. — $F.HCl + H_2O$. Feine Nadeln (FOWNES, *A.* 54, 61). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(F.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, hellgelbe Nadeln (FOWNES; STENHOUSE). — $F.HClO_4 + H_2O$. Lange, rhombische Säulen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 150—160° (BÖDEKER, *A.* 71, 63). — F.HBr. Nadeln, löslich in 26 Thln. Wasser (DAVIDSON, *J.* 1855, 559). — $F.HJ + H_2O$. Kleine, schiefe, vierseitige Prismen; löslich in 55 Thln. kaltem Wasser (D.). — $F.HNO_3$. Grofse, rhombische Prismen (aus Alkohol) (STENHOUSE, *A.* 74, 283). — $F.H_2SO_4 + 3^1/_2H_2O$. Vierseitige, kurze Prismen (S., B.), schmilzt bei 100° (D.). — $F.H_3PO_4$. Silberglänzende Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $F_2.H_3PO_4$. Schiefe, vierseitige Prismen, leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — $F_3.H_3PO_4$. Schiefe, vierseitige Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $F_4.H_4P_2O_7$. Krystallinische, leicht lösliche, glasige Kruste. — $F_2.H_2Cr_2O_7$. Orangegelbes Pulver, in Wasser wenig löslich (D.). — Saures oxalsaures Salz $F.C_2H_2O_4$. Dünne Tafeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylfurfurin $C_{15}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3$. *B.* Das Salz $C_{15}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3.HJ$ erhält man aus Furfurin, Aethyljodid und Alkohol bei 100° (DAVIDSON, *J.* 1855, 559). — Schiefe Prismen, löslich in 36 Thln. Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Durch Silberoxyd wird daraus die freie Base gewonnen, ein Syrup, der sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser löst. — $[C_{15}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3.HCl]_2.PCl_4$.

Isoamylfurfurin $[C_{15}H_{11}(C_5H_{11})N_2O_3.HCl]_2.PtCl_4$. Gelbes Pulver, in Wasser schwer löslich (DAVIDSON, *J.* 1855, 560). — $C_{15}H_{11}(C_5H_{11})N_2O_3.HJ$. Gummiartig, in Wasser schwer löslich.

Acetylfurfurin $C_{17}H_{14}N_2O_4 = C_{15}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_3$. *B.* Beim Erwärmen von Furfurin mit Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, *B.* 10, 1188). Beim Versetzen einer Lösung von Furfurin in absolutem Aether mit Acetylchlorid entsteht ein aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, wahrscheinlich ein Additionsprodukt von Acetylchlorid an Furfurin. Löst man den Niederschlag in Alkohol, so erhält man Acetylfurfurin und salzsaures Furfurin (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 313). — Flockige, klein-krystallinische Masse. Schmilzt bei 250° unter völliger Zersetzung. Unlöslich in Wasser, mäfsig löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in heifsem Eisessig. Sehr beständig. Wird von Aethyljodid, Natrium und salpetriger Säure nicht angegriffen. Verbindet sich (in Eisessig gelöst) mit Brom zu $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_3.Br_6$ — gelblichweifses Pulver, löslich in Eisessig und daraus durch Wasser fällbar; löst sich in Alkohol unter Zersetzung.

Carboxäthylfurfurin $C_{18}H_{16}N_2O_5 = C_{15}H_{11}N_2O_3(CO_2.C_2H_5)$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (2 Mol.) Furfurin in absolutem Aether mit (1 Mol.) Chlorameisensäureester und Umkrystallisiren des erhaltenen Niederschlages aus heifsem Alkohol (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 318). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser.

Benzoylfurfurin (?) $C_{24}H_{21}N_2O_5 = C_{15}H_{11}N_2O_3(C_7H_5O.OC_2H_5)$ (?). *B.* Beim Eintröpfeln von Benzoylchlorid in eine Lösung von Furfurin in absolutem Aether scheidet sich sehr bald ein krystallinischer Niederschlag ab, wahrscheinlich ein Additionsprodukt von Benzoylchlorid an Furfurin. Der Niederschlag löst sich unzersetzt in kaltem Alkohol, erwärmt man aber die Lösung, so resultiren salzsaures Furfurin und die Verbindung $C_{24}H_{21}N_2O_5$ (BAHRMANN). — Die Verbindung $C_{24}H_{21}N_2O_5$ krystallisirt, aus Eisessig, in mikroskopischen Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 290°. Unlöslich in Wasser und Aether, äufserst wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich bei Siedehitze in $CHCl_3$ und Eisessig. Verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Basen.

Furfurin und salpetrige Säure. Sehr verdünnte Lösungen von Furfurinsulfat und Kaliumnitrit geben **Nitrosofurfurin** $C_{15}H_{11}N_2(NO)O_3$, bei 112° schmelzende Krystalle (R. SCHIFF, *B.* 11, 1250). — Beim Versetzen einer konc. wässrigen Lösung von Furfurinsulfat mit KNO_2 fällt, nach einiger Zeit, ein gelblicher, krystallinischer **Körper** $C_{30}H_{27}N_5O_{15}$ aus. Derselbe entsteht auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Furfurinsulfat. Schmelzp.: 94—95°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit HCl und $PtCl_4$ zu $(C_{30}H_{27}N_5O_{15}.HCl)_2.PtCl_4$ — breite Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether (R. SCHIFF, *B.* 10, 1189).

Furfurol und **Chloralammoniak** geben eine krystallisirte Verbindung (R. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 11, 1787).

Verbindung $C_{11}H_9NO = C_5H_4O.N.C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen gleicher Moleküle Anilin und Furfurol (CHALMOT, *A.* 271, 12). — Krystalle. Schmelzp.: 58°; Siedep.: 163 bis 164° bei 19 mm. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren.

Furfuranilin $C_{17}H_{18}N_2O_2$. *B.* Man löst 46 Thle. Anilin und 65 Thle. salzsaures Anilin in 400 Thle. warmen Alkohols und giebt die Lösung von 48 Thln. Furfurol in 400 Thln. Weingeist hinzu. Beim Erkalten krystallisirt salzsaures Furfuranilin (STENHOUSE, *A.* 156, 199; vgl. SCHIFF, *A.* 201, 355; 239, 352). $C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NH_2.HCl + C_5H_4O_2 = C_{17}H_{18}N_2O_2.HCl$. — Das freie Furfuranilin erhält man beim Uebergiefsen des salzsauren Salzes mit Ammoniak. Es ist hellbraun, amorph, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich an der Luft oder beim Kochen mit Alkohol. — $C_{17}H_{18}N_2O_2.HCl$. Kleine, purpurfarbene Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{18}N_2O_2.HNO_3$.

Furfurol und **m-Nitranilin** verbinden sich zu $C_{11}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).NH_2.C_5H_4O_2$ (SCHIFF, *A.* 201, 357). — Chromgelbe Krusten (aus Alkohol). Schmilzt bei 100—120° unter Abgabe von Wasser. — $C_{11}H_{10}N_2O_4.HCl$. Kupferglänzende Blättchen; löslich in Alkohol mit tiefkarmesin-rother Farbe.

Verbindung $C_5H_4O_2 + 2C_6H_5.NH(CH_3) + HCl$. Violette Krystalle. Schmelzp.: 94° (SCHIFF, *A.* 239, 354). Leicht löslich in Alkohol mit rother Farbe; wenig in alkoholhaltigem Aether.

Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. salzsaurem Anilin mit 1 Mol. Methylanilin und 1 Mol. Furfurol scheiden sich grüne **Krystalle** $C_5H_4O_2 + C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NH(CH_3) + HCl$ aus, die, nach 12stündigem Stehen, blauviolett werden (SCHIFF, *A.* 239, 356). Dieselben sind unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser, lösen sich aber leicht in Weingeist mit fuchsinrother Farbe.

Verbindung $C_{21}H_{24}N_2O$. *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Furfurol und Dimethylanilin mit $ZnCl_2$ (O. FISCHER, *A.* 206, 141). — *D.* Wie bei Tetramethyldiaminotriphenylmethan. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Alkohol, Aether; Ligroïn. Giebt, beim Kochen mit Alkohol und Chloranil, einen grünen, nicht lichtbeständigen Farbstoff. Absorbirt Brom unter Bildung eines rothbraunen Pulvers $C_{21}H_{24}N_2OBr_2$ (?), das durch mehr Brom in eine bromhaltige, dunkelgrüne Base übergeht. Starke Base. — $C_{21}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen). — Pikrat $C_{21}H_{24}N_2O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Grünlichgelbe, mikroskopische Nadeln; fast unlöslich in Alkohol.

Furfurol verbindet sich mit 2 Mol. **Diphenylamin** bei 150° zu einer öligen Base, deren salzsaures Salz bronzefarben ist, aber leicht Säure verliert (SCHIFF, *A.* 201, 356).

Anilinfurosulfanilat $C_5H_4O_2 + NH_2.C_6H_4.SO_3H + C_6H_5.NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Natriumsulfanilat mit (1 Mol.) Furfurol und (2 Mol.) salzsaurem Anilin (SCHIFF, *A.* 239, 363). — Violette Krystallmasse. Löst sich in Soda, unter Entfärbung; Essigsäure stellt die tiefrothe Färbung der Lösung wieder her.

p-Furfurtoluidin $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *D.* 12 Thle. salzsaures p-Toluidin und 9 Thle. Toluidin werden in 150 Thln. heifsem Weingeist gelöst und die Lösung von 8 Thln. Furfurol in 150 Thln. Weingeist zugesetzt. Beim Erkalten krystallisirt salzsaures Furfurtoluidin, das man mit NH_3 zerlegt (STENHOUSE, *A.* 156, 203). — Braun, amorph. Löslich in Aether. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.HCl$. Kleine, purpurfarbene Nadeln. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.HNO_3$. Tief purpurfarbene Nadeln.

Furfuroltoluidin $C_{12}H_{11}NO = C_4H_3O.CH:N.C_6H_4.CH_3$. a. o-Derivat. Krystalle. Schmelzp.: 54—55°; Siedep.: 171—172° bei 19 mm (CHALMOT, *A.* 271, 13).

b. p-Derivat. Schmelzp.: 43—44° (CHALMOT).

Furfurolbenzylamin $C_4H_3O.CH:N.CH_2.C_6H_5$. Flüssig. Siedep.: 155° bei 11 mm (CHALMOT).

Furo-β-Naphtylin $C_{15}H_{11}NO = C_{10}H_7.N:CH.C_4H_3O$. *B.* Aus Furfurol und β-Naphtylamin (SCHIFF, *A.* 239, 350). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Unlöslich in Wasser, mäfsig löslich in kaltem, wässrigem Weingeist. — $C_{15}H_{11}NO.HCl$. Goldgelbe Nadeln, die sich in Alkohol mit rother Farbe lösen.

Anilinfuronaphtionat $C_{21}H_{20}N_2SO_5 = C_5H_4O_2 + NH_2.C_{10}H_6.SO_3H + C_6H_5.NH_2$. *B.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von (1 Mol.) Anilin und (1 Mol.) Naphtionsäure mit (1 Mol.) Furfurol (SCHIFF, *A.* 239, 362). — Fuchsinartig. — Die Salze lösen sich in Alkohol mit intensiv violettrother Farbe.

p-Oxyfurfuranilin $C_{11}H_9NO_2 = OH.C_6H_4.N.C_5H_4O$. *B.* Eine verdünnte wässrige Lösung von p-Aminophenol mit Furfurol versetzt, scheidet nach einigen Stunden Oxyfurfuranilin ab (H. SCHIFF, *A.* 201, 358). — Kleine, hellgelbe Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 180—182°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Weingeist. — Das salzsaure Salz erhält man, durch Verdunsten der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salmiaklösung bei 50—60°, als cantharidenglänzende, krystallinische Masse. Es löst sich wenig in Wasser, aber nicht in Alkohol.

Furfurolurethan $C_{11}H_{16}N_2O_5 = C_4H_3O.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *B.* Aus Furfurol, Urethan und etwas HCl, unter Abkühlen (BISCHOFF, *B.* 7, 1081). — Nadeln. Schmelzp.: 169°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Erwärmen mit verd. Säuren gespalten.

Difurfuraltriureïd $C_{13}H_{16}N_6O_5 = NH_2.CO.NH.CH(C_4H_3O).NH.CO.NH.CH(C_4H_3O).NH.CO.NH_2$. *B.* Beim Kochen von Furfurol mit überschüssigem Harnstoff und nur so viel Wasser, als zur Lösung erforderlich ist (BIGINELLI, *G.* 23 [1] 388). — Pulver. Schmelzp.: 168—189°. Sehr schwer löslich.

Furfuramidsenföl $C_{15}H_{12}N_5O_3.C_3H_5:N.CS$. *D.* Man erhitzt äquivalente Mengen von Allylsenföl und Furfuramid mit Alkohol auf 100° (R. SCHIFF, *B.* 10, 1191). — Nadeln. Schmelzp.: 118°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol.

Phenylsenföl und **Furfuramid** verbinden sich, beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösungen, zu $C_{22}H_{19}N_3SO_4 = C_{15}H_{12}N_2O_3 + C_6H_5.N.CS + H_2O$ (R. SCHIFF, *B.* 10, 1191). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Das Krystallwasser (?) entweicht nicht im Vakuum und bei 100°.

Difurfuramiddioxyweinsäure $C_{14}H_{12}N_2O_8 = \begin{matrix} CO_2H.C(OH).N:CH.C_4H_3O \\ CO_2H.\dot{C}(OH).N:CH.C_4H_3O \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Nitroweinsäure mit Furfurol und dann mit NH_3 (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 24, 545). Man fällt mit HCl. — Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Entwickelt, beim Erhitzen, Furfurol, NH_3 u. s. w. — $(NH_4)_2.C_{14}H_{10}N_2O_8 + 2H_2O$. Feine Nadeln.

Furfuraminobenzoësäure $C_{12}H_{11}NO_4 = C_7H_7NO_2.C_5H_4O_2$. *D.* Durch Versetzen einer verdünnten, wässrigen Lösung von m-Aminobenzoësäure mit Furfurol (SCHIFF, *A.* 201, 364). — Rothes, sammtartiges Pulver. Löslich in Weingeist mit fuchsinrother Farbe. Indifferent. Löst sich in freien und kohlensauren Alkalien. Wird durch Säuren und Alkalien leicht verändert.

Anilinfurobenzamat $C_{18}H_{18}N_2O_4 = C_5H_4O_2 + NH_2.C_6H_4.CO_2H + C_6H_5.NH_2$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Furfurol in eine wässrige Lösung von (1 Mol.) m-Aminobenzoësäure und (1 Mol.) Anilin (SCHIFF, *A.* 239, 361). — Kleine, dunkelrothgrüne Blättchen. Löst sich sehr leicht, aber nicht unzersetzt, in Alkohol.

Furfural-p-Aminobenzylcyanid $C_{13}H_{10}N_2O = C_4H_3O.CH:N.C_6H_4.CH_2.CN$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von p-Aminobenzylcyanid mit Furfurol (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2854). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Aether.

Furenylaminophenanthrol $C_{19}H_{11}NO_2 = C_{14}H_8\langle{}^{O}_{N}\rangle C.C_4H_3O$. *B.* Aus Phenanthrenchinon, Furfurol und NH_3, analog dem Benzoylaminophenanthrol (JAPP, WILCOCK, *Soc.* 39, 227). — Seideglänzende Nadeln (aus Fuselöl). Schmelzp.: 231°. Leicht löslich, bei Siedehitze, in Benzol, Fuselöl und Eisessig, sehr wenig in Aether und Ligroïn, fast gar nicht in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist röthlichbraun und fluorescirt blau.

Trithiofurfurol $(C_5H_4SO)_3$. a. α-Derivat. *B.* Man vermischt die auf —5° gekühlten Lösungen von (10 g) Furfurol in (50 ccm) Alkohol und (20 ccm) konc. Salzsäure in (50 ccm) Alkohol, sättigt das Gemisch, unter starker Kühlung, mit H_2S und lässt einen Tag lang stehen (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 3592). Man gielst die Lösung in überschüssige Soda, löst den entstandenen Niederschlag in Benzol und fügt Alkohol hinzu. Hierbei wird ausschliefslich das β-Derivat gefällt. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°.

Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, etwas schwerer in Alkohol. Bei der Destillation entsteht wenig Furfurostilben $C_{10}H_8O_2$.

b. β-Derivat. *B.* Siehe das α-Derivat (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 3593). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 229°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Alkohol.

Polythiofurfurol $(C_4H_3O.CHS)_2$. *B.* Man leitet H_2S durch eine alkoholische Lösung von Furfuramid (CAHOURS, *A.* 69, 85). $C_{15}H_{12}N_2O_3 + 3H_2S = 3C_5H_4OS + 2NH_3$. Aus Furfurol, gelöst in absol. Alkohol, und alkoholischem $(NH_4)_2S$ (BAUMANN, FROMM, *B.* 24, 3594). — Gelbliches Krystallmehl. Schmelzp.: 90—91° (B., FR.). Beim Erhitzen für sich oder mit Kali entsteht Furfurostilben $C_{10}H_8O_2$.

Furfuraldoxim $C_5H_5NO_2$. a. Synderivat $\begin{matrix}C_4H_3O.C.H\\ \ddot{N}.OH\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben dem Antiderivat, aus Furfurol, $NH_3O.HCl$ und (1 Mol.) Soda (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2574; ODERNHEIMER, *B.* 16, 2988). Beim Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung des Antiderivats bildet sich und fällt ausschliesslich aus das Hydrochlorid des Synderivats. — Lange, glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 89°. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 201—208°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol und Eisessig. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder K_2CrO_4 entsteht HCN. In der Lösung des Natriumsalzes bewirkt Eisenchlorid eine intensiv dunkelrothe Färbung. — $Na.C_5H_4NO_2 + 3H_2O$. Schüppchen, erhalten durch Fällen einer Lösung von Furfuraldoxim in trockenem Aether mit Natriumäthylat. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $C_5H_5NO_2.HCl$. *D.* Man leitet in die ätherische Lösung von Furfuraldoxim Salzsäuregas. — Krystallpulver. Verliert an der Luft ziemlich leicht HCl. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Methyläther $C_6H_7NO_2 + H_2O = C_4H_3O.CH\langle{}^{N.CH_3}_{O}\rangle + H_2O$. Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 56°; die einmal geschmolzene Substanz schmilzt wieder erst bei 70—80°; die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 91—92° (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 75). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethyläther $C_7H_9NO_2 = C_4H_3O.CH:N.OC_2H_5$. *D.* Man erwärmt Furfuraldoxim mit (1 Mol.) Natriumäthylat und $C_2H_5.J$, verdunstet den Alkohol und schüttelt den Rückstand mit etwas Wasser und Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt (ODERNHEIMER, *B.* 16, 2990). — Flüssig. Destillirt nicht völlig unzersetzt. Wenig löslich in Wasser und leichter als dieses.

N-Benzyläther $C_{12}H_{11}NO = C_4H_3O.CH\langle{}^{O}_{N.CH_2.C_6H_5}\rangle$. Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 87—88° (WERNER, *B.* 23, 2337); 85° (GOLDSCHMIDT, ZANOLI). Krystallisirt, aus wasserhaltigem Aether, mit 1 Mol. H_2O in Nadeln, die bei 63° schmelzen (GOLDSCHMIDT, ZANOLI).

Carbanilidofurfursynaldoxim $C_{12}H_{10}N_2O_3 = C_4H_3O.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. a. α-Derivat. *B.* Aus Furfursynaldoxim, gelöst in Aether, und Phenylcarbonimid, in der Kälte (GOLDSCHMIDT, ZANOLI). — Mikroskopische, hellgelbe Prismen. Schmilzt, unter Schäumen, bei 72°. Zerfällt bald in s-Diphenylharnstoff und Furfuronitril. Natronlauge erzeugt Diphenylharnstoff, Furfursynaldoxim, Anilin und Brenzschleimsäure. Geht, beim Erwärmen mit Aether, Alkohol u. s. w., in einen bei 83° schmelzenden Körper über.

b. β-Derivat. *B.* Bei wiederholtem Umkrystallisiren des bei 83° schmelzenden Körpers (s. d. α-Derivat) (GOLDSCHMIDT, ZANOLI). — Glänzende, dicke Prismen. Schmelzpunkt: 98°.

Carbotoluidofurfursynaldoxim $C_{13}H_{12}N_2O_3 = C_4H_3O.CH:N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

a. o-Toluidoderivat. Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 50° (GOLDSCHMIDT, ZANOLI). Geht, beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in einen bei 65° schmelzenden Körper über.

b. p-Toluidoderivat. Hellgelbe, mikroskopische Täfelchen (aus Aether). Schmilzt, unter stürmischer Zersetzung, bei 79—80° (GOLDSCHMIDT, ZANOLI). Geht, beim Umkrystallisiren aus warmem Aether, in einen bei 96° schmelzenden Körper über.

b. Antiderivat $\begin{matrix}C_4H_3O.C.H\\ HO.\ddot{N}\end{matrix}$. *B.* Man tröpfelt eine Lösung von 11 g $NH_3O.HCl$ in 500 ccm Wasser in eine Lösung von 31,4 g NaOH in 100 ccm Wasser und trägt dann, unter Kühlung, 10 g Furfurol ein; sobald alles Furfurol gelöst ist, leitet man CO_2 ein und extrahirt mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand wiederholt aus heissem Ligroïn umkrystallisirt (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2582). —

Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73—74°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn. Geht, beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung oder beim Erwärmen mit Alkohol und $NH_3O.HCl$, in das Synderivat über. Liefert, mit CH_3J, den Methyläther des Synderivats und einen isomeren Aether. Liefert mit o- oder p-Tolylcarbonimid die Derivate des Synderivates. Wird durch Essigsäureanhydrid partiell in das Synderivat umgelagert.

Carbanilidofurfurantialdoxim $C_{12}H_{10}N_2O_3 = C_4H_3O.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 138° (GOLDSCHMIDT, *B.* 22, 3103; 25, 2584). Leicht löslich in Aether. Beständig.

Benzoat $C_{12}H_9NO_3 = C_5H_4O:N.O.C_7H_5O$. Grofse Tafeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 138—138,5° (MINUNNI, VASSALLO, *G.* 26 [1] 463). Wird von Salzsäuregas, in der Kälte, zerlegt in Brenzschleimsäurenitril und Benzoësäure.

Benzfuroïn $C_{12}H_{10}O_3$. *B.* Bei 15—20 Minuten langem Kochen von 18 Thln. Furfurol mit 20 Thln. Bittermandelöl, 60 Thln. Alkohol, 80 Thln. Wasser und 4 Thln. Cyankalium (E. FISCHER, *A.* 211, 228). — Feine Prismen. Schmelzp.: 137—139°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Wasser und Ligroïn; leicht in alkoholischem Kali mit dunkelrother Farbe. Sehr beständig gegen starke Säuren. Oxydirt sich in alkoholischer Lösung langsam an der Luft, dabei Benzoësäure liefernd. Mit CrO_3 oder HNO_3 entsteht Benzaldehyd. Wird von FEHLING'scher Lösung zu Benzfuril $C_{12}H_8O_3$ (s. Diketone) oxydirt.

Metaraban, Stammsubstanz des Furfurols in der Kleie (GUDKOW, *Z.* 1870, 360; STEIGER, SCHULZE, *B.* 23, 3112). *V.* Ist in den Hülsen der Getreidekörner enthalten, denen sie ihre Elasticität verleiht. Die Kleie enthält 15—20% davon. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in heifser Kalilauge und stark verdünnter Schwefelsäure. Kocht man Kleie mit verdünnter Schwefelsäure, so wird ihr die furfurolgebende Substanz völlig entzogen. Dieselbe wandelt sich dabei in eine zuckerartige Substanz um, welche, bei der Destillation mit Schwefelsäure, Furfurol liefert. Beim Füttern eines Schweines mit Kleie wird die furfurolgebende Substanz in dem Koth koncentrirt.

2. 2,5-Methylfurfurol $C_6H_6O_2 = CH_3.C_4H_2O.CHO$. *V.* Bei der Destillation von Holz bei niederer Temperatur (HILL, JENNINGS, *Am.* 15, 161). Entsteht, neben Furfurol, beim Destilliren von (10 Thln.) Seetang (Fucus-Arten) mit (8 Thln.) Salzsäure (von 38%) und (24 Thln.) Wasser (BIELER, TOLLENS, *A.* 258, 116) oder mit verd. H_2SO_4 (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 22, 83). Beim Destilliren von Rhamnose mit verd. H_2SO_4 (1 Thl. H_2SO_4, $3^1/_2$ Thln. H_2O) (MAQUENNE). Ebenso aus Chinovose $C_6H_{10}O_5$ (E. FISCHER, LIEBERMANN, *B.* 26, 2420). — Man fraktionnirt das rohe Methylfurfurol im HEMPEL'schen Apparate (*Fr.* 20, 502), schüttelt die gegen 185° siedenden Antheile mit $NaHSO_3$ und zerlegt die ausgeschiedenen und abgesogenen Krystalle durch (1 Mol.) Soda (H., J.). — Oel. Siedep.: 186,5—187° (i. D.); spec. Gew. = 1,1087 bei 18°. Löslich in 30 Thln. Wasser. Beim vorsichtigen Vermischen der Lösung von 1 Tropfen Methylfurfurol in 5 ccm Alkohol (von 90%) mit 1 ccm Vitriol entsteht eine grüne Färbung. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht Essigsäure.

Hydromethylfurfuramid $C_{18}H_{18}N_2O_3 = (CH_3.C_4H_2O.CH)_3N_2$. *B.* Aus Methylfurfurol und konc. wässrigem NH_3 (HILL, JENNINGS; BIELER, TOLLENS, *A.* 258, 123; MAQUENNE). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 86—87°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Methylfurfurin $C_{18}H_{18}N_2O_3$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 5 g Hydromethylfurfuramid mit 2,5 g NaOH und 25 ccm H_2O (BIELER, TOLLENS, *A.* 258, 123). — Amorph. — $(C_{18}H_{18}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag; mikroskopische Blättchen. — **Dioxalat** $C_{18}H_{18}N_2O_3.C_2H_2O_4$. Warzen.

3. Maltol $C_6H_6O_3$. *B.* Beim Rösten von Malz (KILIANI, BAZLEN, *B.* 27, 3116). Die Kondensate der Röstdämpfe von Malzkaffeefabriken werden wiederholt mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt und die $CHCl_3$-Lösung vollständig abdestillirt. — Lange Nadeln (aus Alkohol von 50%); derbe Krystalle (aus $CHCl_3$). $FeCl_3$ erzeugt eine violette Färbung. Mit Chamäleonlösung, wie auch beim Erhitzen mit Ag_2O, entstehen Essigsäure und CO_2. Wird beim Kochen mit rauch. HJ nicht verändert. — $Ca(C_6H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Aus Maltol, Kalilauge und $CaCl_2$ (KILIANI, BAZLEN, *B.* 27, 3118). Seideglänzende Nadeln. — $Zn(C_6H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln und Prismen. — $Cu(C_6H_5O_3)_2$. Grüne Nädelchen.

Maltolbenzoat $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5O_3.C_7H_5O$. Krystalle (aus Alkohol von 95%). Schmelzp.: 115—116° (KILIANI, BAZLEN, *B.* 27, 3118).

4. Furfurakroleïn $C_7H_6O_2 = C_4H_3O.CH:CH.CHO$. *B.* Beim Erwärmen eines Gemenges von Acetaldehyd und Furfurol mit Natronlauge (SCHMIDT, *B.* 13, 2342). $C_5H_4O_2 + C_2H_4O = C_7H_6O_2 + H_2O$. — *D.* Die Lösung von 1 Thl. Furfurol und 2 Thln. Aldehyd (oder Paraldehyd) in 100 Thln. Wasser wird mit 5 Thln. zehnprocentiger Natronlauge erwärmt, bis eben Braunfärbung eintritt. Dann wird mit Weinsäure neutralisirt und destillirt; das Destillat schüttelt man mit Aether aus und destillirt die ätherische Lösung, bis der Siedepunkt auf 210° gestiegen ist. Der Destillationsrückstand wird zum Erstarren gebracht, abgepresst, aus heifsem Wasser umkrystallisirt und schliefslich sublimirt. — Zimmetartig riechende Nadeln. Schmelzp.: 51°; siedet oberhalb 200° unter theilweiser Zersetzung; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Löst sich in einer Lösung von Anilin in Eisessig mit grüner Farbe.

Chlorfurfurakroleïn $C_7H_5ClO_2 = C_4H_3O.CH:CCl.CHO$. *B.* Eine auf 50—60° erwärmte wässrige Lösung (1 : 200) von (1 Mol.) Furfurol wird allmählich mit der wässrigen Lösung (1 : 40) von (2 Mol.) Chloracetaldehyd versetzt und das stetig geschüttelte Gemisch durch Zusatz von wenig Natronlauge (von 10 %) stets schwach alkalisch gehalten. Man operirt rasch, erhitzt schliefslich nahe zum Sieden, übersättigt mit verd. H_2SO_4, lässt 12 Stunden stehen und destillirt dann im Dampfstrome (MEHNE, *B.* 21, 423). — Hellgelbe, breite, glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 79°. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Vitriolöl oder salzsaures Anilin grün gefärbt.

α-Chlorfurfurakroleïnoxim $C_7H_6ClNO_2 = C_4H_3O.CH:CCl.CH:N.OH$. *B.* Aus α-Chlorfurfurakroleïn, $NH_3O.HCl$ und Soda (MEHNE, *B.* 21, 425). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 164—165°. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr wenig in Ligroïn.

5. Furfurcrotonaldehyd $C_8H_8O_2 = C_4H_3O.CH:CH.CH_2.CHO$. *B.* Man erwärmt ein Gemenge von 1 Thl. Furfurol, 2 Thln. Propionaldehyd, 100 Thln. Wasser und 5 Thln. zehnprocentiger Natronlauge auf 20—30°, neutralisirt mit Weinsäure und destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt (SCHMIDT, *B.* 14, 574). — Gelbliches Oel. Nicht unzersetzt destillirbar; siedet bei 121° bei 111 mm, unter theilweiser Bildung von Kondensationsprodukten. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Verharzt bald an der Luft. Löst sich in einem Gemisch von Anilin und Eisessig mit grüner Farbe. Giebt mit Fuchsinlösung und SO_2 eine intensiv gelbe Färbung, die bald violettroth wird.

K. Ketone.

1. Acetyl-2,5-$\alpha\alpha$-Dimethylfuran $C_8H_{10}O_2 = \begin{matrix} CH_3.CO.C-CH \\ CH_3.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei 8—9stündigem Erhitzen auf 200° eines Gemisches aus 75 g Bernsteinsäure, 15 g $ZnCl_2$, 300 g Essigsäureanhydrid und 30 g wasserfreiem Natriumacetat (MAGNANINI, BENTIVOGLIO, *G.* 24 [1] 435). Man verjagt das überschüssige Anhydrid durch Destillation im Vakuum und destillirt den Rückstand im Dampfstrome. — Flüssig. Siedep.: 193—196°. Beim Erhitzen mit konc. NH_3 auf 100° entsteht 4-Acetyl-2,5-Dimethylpyrrol.

Oxim $C_8H_{11}NO_2 = CH_3.C(N.OH).C_6H_7O$. Silberglänzende Schuppen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 78° (MAGNANINI, BENTIVOGLIO).

2. Furfuralaceton $C_8H_8O_2 = C_4H_3O.CH:CH.CO.CH_3$. *B.* Aus Furfurol, Aceton und Natronlauge (J. SCHMIDT, *B.* 14, 1459; CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 144). $C_4H_3O.CHO + (CH_3)_2CO = C_8H_8O_2 + H_2O$. — *D.* Man versetzt die Lösung von 10 Thln. Furfurol in 500 ccm Wasser mit 15 Thln. Aceton, giebt 15 ccm Natronlauge (von 10 %) hinzu, lässt 24 Stunden stehen, schüttelt dann mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand im Vakuum (CL., P.). — Lange, breite Nadeln. Schmelzp.: 39 bis 40°. Siedet unter starker Zersetzung bei 229°; siedet unzersetzt bei 135—137° bei 33—34 mm (CL., P.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwieriger in Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit hellbräunlichgelber Farbe, die bei gelindem Erwärmen in ein intensives, dunkles Weinroth übergeht. Löst sich in Acetylchlorid mit hellröthlicher Farbe, die beim Erwärmen smaragdgrün wird; durch Wasserzusatz wird diese Färbung aufgehoben.

3. Desoxyfuroïn $C_{10}H_8O_3 = C_4H_3O.CO.CH_2.C_4H_3O$. *B.* Die Lösung von 1 Thl. Furoïn in 10 Thln. Alkohol wird mit Zinkstaub und dann allmählich mit alkoholischer HCl ver-

setzt (MACNAIR, *A.* 258, 224). Man giefst in das 3—4fache Vol. H_2O, schüttelt das gefällte Oel mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand im Dampfstrome. Das Destillat wird ausgeäthert. — *D.* Man tröpfelt Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) in ein Gemisch aus 15 g Furoïn, 260 ccm absol. Alkohol und Zinnfolie (BADER, *B.* 28 [2] 992). — Oel, das im Kältegemisch erstarrt. Schmelzp.: 20°; Siedep.: 159 bis 160° bei 27 mm. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Oxim $C_{10}H_9NO_2 = C_4H_3O.C(N.OH).CH_2.C_4H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 94—96° (MACNAIR). — Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

4. Furoïn $C_{10}H_8O_4 = C_4H_3O.CO.CH(OH).C_4H_3O$. *D.* Durch $^1/_2$—$^3/_4$stündiges Kochen von 40 Thln. Furfurol mit 30 Thln. Alkohol, 80 Thln. Wasser und 4 Thln. KCN (von 95 %) (E. FISCHER, *A.* 211, 218). Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Wasser und dann mit kleinen Mengen Alkohol gewaschen. Man löst sie in wenig siedendem Toluol und fügt das gleiche Volumen absoluten Alkohols hinzu. — Feine Prismen; Schmelzp.: 135°. Lässt sich, bei Luftabschluss, unzersetzt überdestilliren. Schwer löslich in heifsem Wasser und Aether, viel leichter in warmem Alkohol und besonders in Toluol. Löst sich in kaltem Vitriolöl mit blaugrüner Farbe. Koncentrirte Salzsäure wirkt verharzend. Furoïn löst sich leicht in Natronlauge zu einer blaugrünen, im durchfallenden Lichte tief dunkelrothen Flüssigkeit, die an der Luft farblos wird, unter Bildung von Furil. Liefert bei der Einwirkung von Natriumamalgam, in verdünnter alkoholischer Natronlösung, ein gelbes, flockiges, in Säuren unlösliches, in Alkalien lösliches Reduktionsprodukt, während mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure Desoxyfuroïn $C_4H_3O.CO.CH_2.C_4H_3O$ erhalten wird.

Acetylfuroïn $C_{12}H_{10}O_5 = C_{10}H_7(C_2H_3O)O_4$. *D.* Man kocht 1 Thl. Furoïn eine kurze Zeit mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid (F., *A.* 211, 220). Das Produkt wird in 3—4 Thln. $CHCl_3$ gelöst, aus dieser Lösung, durch Ligroïn, ein Harz gefällt und das Filtrat verdunstet. — Warzenförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 76—77°. Destillirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit alkoholischem Kali, schon in der Kälte, dieselbe Färbung wie Furoïn.

Furoïnoxim $C_{10}H_9NO_4 = C_4H_3O.C(N.OH).CH(OH).C_4H_3O$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp: 160—161° (MACNAIR, *A.* 258, 223). Wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

5. Furalacetophenon $C_{13}H_{10}O_2 = C_4H_3O.CH:CH.CO.C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen von 9,6 g Furfurol und 12 g Acetophenon, gelöst in 100 g Alkohol, mit 6 g Natronlauge (von 10 %) (KOSTANECKI, PODRAJANSKY, *B.* 29, 2248). — Dickflüssig. Siedep.: 317°.

6. Verbindung $C_{13}H_8O_5 = (OH)_2.C_6H_2\Big\langle{O \atop CO}\Big\rangle C:CH.C_4H_3O$. *B.* Aus Chlorgallacetophenon, Furfurol und etwas Kalilauge (FRIEDLÄNDER, LÖWY, *B.* 29, 2435). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 224—225°, unter Bräunung.

Das **Diacetylderivat** schmilzt bei 201° (FR., L.).

7. Furalmethyl-p-Tolylketon $C_{14}H_{12}O_2 = C_4H_3O.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3$. *B.* Aus Furfurol, Methyl-p-Tolylketon und Natronlauge (KOSTANECKI, PODRAJANSKY, *B.* 29, 2248). — Gelbe Spiefse. Schmelzp.: 67°.

8. Furalbenzalaceton $C_{15}H_{12}O_2 = C_4H_3O.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen eines mit 200 Thln. Wasser, 130 Thln. Alkohol und 10 Thln. Natronlauge (von 10 %) versetzten Gemenges von 10 Thln. Furfuralaceton $C_4H_3O.CH:CH.CO.CH_3$ und 8 Thln. Benzaldehyd oder von 10 Thln. Benzylidenaceton $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$ und 7 Thln. Furfurol (CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 147). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Ligroïn umkrystallisirt. — Strohgelbe Blättchen oder flache Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit tief dunkelrother Farbe.

L. Di- und Triketone.

1. 2,5-Dimethyl-3,4-Diacetylfuran $C_{10}H_{12}O_3 = \begin{matrix} CH_3.CO.C & C.CO.CH_3 \\ CH_3.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Auflösen von 4 g 3,4-Diäthanoyl-2,5-Hexandion $CH_3.CO.CH(C_2H_3O).CH(C_2H_3O).CO.CH_3$

in 7 ccm kaltem Vitriolöl (MULLIKEN, *Am.* 15, 532). Man giefst, nach 10 Minuten, in 50 ccm kaltes Wasser. Beim Aufkochen von 2 g Tetraacetyläthan mit 5 ccm HCl (spec. Gew. = 1,19) (ZANETTI, *G.* 23 [2] 307). $(CH_3.CO)_2.CH.CH(CO.CH_3)_2 = C_{10}H_{12}O_3 + H_2O$. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 63°.

2. Furil $C_{10}H_6O_4 = C_4H_3O.CO.CO.C_4H_3O$. *D.* Man löst 1 Thl. Furoïn in 12 Thln. heifsen Alkohols, setzt nach dem Erkalten die zur Lösung des Niederschlages gerade erforderliche Menge Natronlauge hinzu, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, kühlt auf 0° ab und leitet Luft hindurch. Ist die Lösung schmutzigbraun geworden, so fällt man mit Wasser aus und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (E. FISCHER, *A.* 211, 221). — Goldgelbe Nadeln; Schmelzp.: 162°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Wird durch koncentrirte Salzsäure leicht zersetzt. Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Furoïn. Beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge entsteht Furilsäure $C_{10}H_8O_5$. Zerfällt, beim Schütteln mit Alkohol und etwas KCN, in Furfurol und Brenzschleimsäureäthylester (JOURDAN, *B.* 16, 659).

Oktobromid $C_{10}H_6O_2.Br_8$. *D.* Durch Eintragen von 1 Thl. Furil in 40 Thle. gut gekühlten Broms (F., *A.* 211, 224). Auf eine wässrige Furillösung ist Brom ohne Wirkung. — Gelbe, körnige Krystalle. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei etwa 185° unter Bildung von Dibromfuril und etwas Bromfuril. Sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in siedendem Chloroform.

Bromfuril $C_{10}H_5BrO_4$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Schmelzen von Furiloktobromid. Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Dibromfurils (F., *A.* 211, 227). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus kochendem Wasser). Leicht löslich in warmen Alkalien, dabei in Bromfurilsäure $C_{19}H_7BrO_5$ (?) übergehend. Liefert, bei längerem Kochen mit Ag_2O, eine bromhaltige Säure.

Dibromfuril $C_{10}H_4Br_2O_4$. *B.* Durch Erhitzen von Furiloktobromid auf 190—200° (F., *A.* 211, 225). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 183—184°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol (Trennung von Bromfuril). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochenden Alkalien, dabei in Dibromfurilsäure übergehend.

Difuranylchinoxalin-m-Carbonsäure $C_{17}H_{10}N_2O_4 = CO_2H.C_6H_3\langle{N:C.C_4H_3O \atop N:C.C_4H_3O}$. *B.* Aus 3,4-Diaminobenzoësäure und Furil, beide gelöst in heifsem Eisessig (ZEHRA, *B.* 23, 3626). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 245°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in heifsem Aether, unlöslich in Benzol. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün. Die Lösung in Salzsäure ist gelbroth, die in Vitriolöl kirschroth. — $Ba(C_{17}H_9N_2O_4)_2$ (über H_2SO_4). Nädelchen. Schwer löslich in Wasser.

Furiloxim $C_{10}H_7NO_4 = C_4H_3O.C(N.OH).CO.C_4H_3O$. a. α-Derivat. *B.* Bei dreibis viertägigem Stehen von 1 Thl. Furil mit 1 Thl. $NH_3O.HCl$ und 15 Thln. Alkohol (MACNAIR, *A.* 258, 226). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 106°. Schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

b. β-Derivat. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. Furil mit 8 Thln. Alkohol und (1 Mol.) $NH_3O.HCl$ (MACNAIR). Man giefst in das 6fache Vol. H_2O, kocht dann einige Minuten und lässt stehen. Die abfiltrirte Lösung wird über H_2SO_4 verdunstet. — Prismen. Schmelzp.: 97—98°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Furildioxim $C_{10}H_8N_2O_4 = C_4H_3O.C(N.OH).C(N.OH).C_4H_3O$. a. α-Derivat $C_{10}H_8N_2O + H_2O$. *D.* Wie bei β-Furilmonoxim (MACNAIR, *A.* 258, 289). — Kurze Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, wasserhaltig, bei 90—100° und wasserfrei bei 166—168°. Aeufserst löslich in Alkohol und Aether, wenig in Benzol und Ligroïn.

b. β-Derivat. *B.* Man erhitzt 1 Thl. α-Dioxim mit 4 Thln. absoluten Alkohols 5 Stunden lang auf 150—160° (MACNAIR). — Schmilzt bei 188—190° unter Zersetzung. Ziemlich wenig löslich in kaltem Aether.

3. Benzfuril $C_{12}H_8O_3 = C_6H_5.CO.CO.C_4H_3O$. *B.* Bei der Oxydation von Benzfuroïn $C_6H_5.C_2H(OH)O.C_4H_3O$ mit alkalischer Kupferlösung (E. FISCHER, *A.* 211, 229). — *D.* Die Lösung von 2 Thln. Benzfuroïn in 50 Thln. heifsem Alkohol wird mit 70 Thln. einer schwach alkalischen Kupferlösung (enthaltend 6 Thle. krystallisirten Kupfervitriol) und so viel Wasser versetzt, dass eine völlige Lösung entsteht. Man hält das Gemisch bei 50°, solange noch CuO reducirt wird. Dann verdünnt man mit Wasser, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit heifsem Wasser versetzt. — Feine, gelbe Nadeln.

Schmelzp.: 41°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Brom. Löst sich in Alkalien unter Bildung von Benzfurilsäure $C_{12}H_{10}O_4$.

Tetrabromid $C_{12}H_8O_3.Br_4$. *D.* Durch Eintragen von trockenem Benzfuril in 25 Thle. kalten Broms (FISCHER). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol. Verliert bei 260° lebhaft Brom und HBr.

4. Furaldiacetophenon $C_{21}H_{18}O_3 = C_4H_3O.CH(CH_2.CO.C_6H_5)_2$. *B.* Bei 10 Min. langem Erwärmen von 9,6 g Furfurol mit 36 g Acetophenon, 100 Thln. Alkohol und 20 g Natronlauge (von 40%) (KOSTANECKI, PODRAJANSKY, *B.* 29, 2248). — Glänzende, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°.

5. Fural-bis-Methyl-p-Tolylketon $C_{23}H_{22}O_3 = C_4H_3O.CH(CH_2.CO.C_6H_4.CH_3)_2$. *B.* Aus Furfurol, Methyl-p-Tolylketon und Natronlauge, wie bei Furaldiacetophenon (KOSTANECKI, PODRAJANSKY, *B.* 29, 2249). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 112—113°.

6. Difuraltriacetophenon $C_{34}H_{28}O_5 = C_6H_5.CO.CH[CH(C_4H_3O).CH_2.CO.C_6H_5]_2$.

a. *α-Derivat.* *B.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches aus 9,6 g Furfurol, 18 g Acetophenon, 100 g Alkohol und 20 g Natronlauge (von 40%) (KOSTANECKI, PODRAJANSKY, *B.* 29, 2250). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°.

b. *β-Derivat.* Beim Erhitzen auf dem Wasserbade eines Gemisches aus 9,6 g Furfurol, 18 g Acetophenon, 100 g Alkohol und 20 g Natronlauge (von 40%) (K., P.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 211—212°.

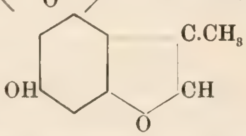
XVIII. Zweikernige Furankörper.

A. Alkylderivate.

1. Cumaron $C_8H_6O = C_6H_4\langle{}^{CH}_{O}\rangle CH$ s. Bd. II, S. 1675.

2. β-Methylcumaron $C_9H_8O = C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)}_{O}\rangle CH$ s. Bd. II, S. 1676.

3. m-Oxymethylcumaron $C_9H_8O_2$ =



. *B.* Bei der trockenen Destillation von m-Oxymethylcumarilsäure (HANTZSCH, *B.* 19, 2929). $OH.C_6H_3.C_2(CH_3)O.CO_2H = C_9H_8O_2 + CO_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 96—97°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen; sublimirt langsam, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur. Aeufserst löslich in Alkohol und Aether, ziemlich reichlich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkalien.

4. Dimethylcumaron $C_{10}H_{10}O = CH_3.C_6H_3\langle{}^{C(CH_3)}_{O}\rangle CH$ s. Bd. II, S. 1679.

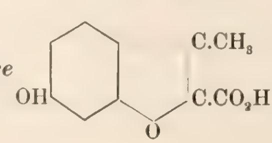
B. Carbonsäuren.

1. Cumarilsäure $C_9H_6O_3$ s. Bd. II, S. 1675.

2. β-Methylcumarilsäure $C_{10}H_8O_3$ s. Bd. II, S. 1676.

3. Säuren $C_{10}H_8O_4$.

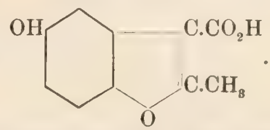
1. *m-Oxymethylcumarilsäure*



$+ \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Der Aethyl-

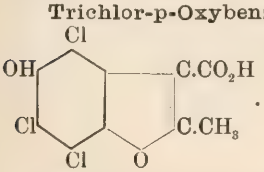
ester entsteht, wenn man in die Lösung von (1 Atom) Natrium in absolutem Alkohol (1 Mol.) Resorcin und darauf sofort (1 Mol.) Chloracetessigsäureäthylester einträgt (HANTZSCH, *B.* 19, 2928). $OH.C_6H_4.ONa + C_4H_4ClO_3.C_2H_5 = C_{10}H_7O_4.C_2H_5 + NaCl + H_2O$. Man kocht, bis das Gemisch neutral reagirt, verdunstet dann den Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus Benzol um. Man verseift den erhaltenen Ester durch wässrige Kalilauge und fällt die Lösung durch HCl. — Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 226°, unter Entwickelung von CO_2. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in CO_2 und m-Oxymethylcumaron $OH.C_6H_3.C_2H(CH_3)O$.

Aethylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_{10}H_7O_4.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 178° (HANTZSCH). Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol und noch weniger in Benzol. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge mit hellblauer Fluorescenz. Liefert, mit Natriumäthylat und Chloracetessigsäureäthylester, die Diäthylester der zwei isomeren Benzodimethyldifurandicarbonsäuren $C_{14}H_{10}O_6$.

2. ***p-Oxybenzo-α-Methylfuran-β-Carbonsäure***  .

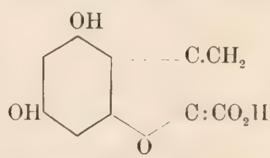
Aethylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_{10}H_7O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol. Chinon mit 1 Mol. Acetessigsäureäthylester und einer 50procentigen Lösung von $ZnCl_2$ in absol. Alkohol (IKUTA, *J. pr.* [2] 45, 80). — Blättchen oder flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen purpurroth.

Trichlor-p-Oxybenzo-α-Methylfuran-β-Carbonsäure $C_{10}H_5Cl_3O_4$ =



. *B.* Der Aethylester entsteht bei einstündigem Kochen von 1 Thl. Trichlorhydrochinonacetessigsäureester mit 10 Thln. Eisessig und einigen Tropfen Vitriolöl (IKUTA, *J. pr.* [2] 45, 67). $(OH)_2C_6Cl_3.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5 = C_{10}H_4Cl_3O_4.C_2H_5 + H_2O$. Man versetzt mit Wasser und verseift den gefällten Ester durch (2 Mol.) alkoholisches Kali. — Nadeln. Schmelzp. 258°. Unzersetzt flüchtig. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht eine dunkelrothblaue Färbung.

Aethylester $C_{12}H_9Cl_3O_4 = C_{10}H_4Cl_3O_4.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 138° (IKUTA). Leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in Alkohol und Aether.

4. mα-Dioxymethylcumarilsäure $C_{10}H_8O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ =  .

B. Man versetzt Natriumäthylat (mit 1 Atom Natrium) mit (1 Mol.) Phloroglucin und dann mit (1 Mol.) Chloracetessigsäureäthylester (LANG, *B.* 19, 2934). $(OH)_2.C_6H_3.ONa + C_4H_4ClO_3.C_2H_5 = C_{10}H_7O_5.C_2H_5 + NaCl + H_2O$. Es entsteht Dioxymethylcumarilsäureäthylester, den man durch Kalilauge verseift. — Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 281° unter Abgabe von CO_2. Löst sich in warmem Vitriolöl mit indigoblauer Farbe. — Die Salze sind in Wasser leicht löslich.

Aethylester $C_{12}H_{12}O_5 = C_{10}H_7O_5.C_2H_5$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 242° (LANG). Löst sich in kalten Alkalien.

5. Dymethylcumarilsäure $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3.C_6H_3\langle{}^{C(CH_3)}_{O}\rangle C.CO_2H$ s. Bd. II, S. 1679.

6. Oxydimethylisocumarilsäure $C_{11}H_{10}O_4 = {}^{CH_3}_{OH}\rangle C_6H_2\langle{}^{C(CO_2H)}_{O}\rangle C.CH_3$. *B.* Der Aethylester entsteht, neben Trimethylbenzodifurandimethylsäureäthylester, bei ½ stündigem Erwärmen von 10 g Toluchinon mit 25 g Acetessigester und 30 g $ZnCl_2$, gelöst in 30 g Aceton (GRAEBE, LEVY, *A.* 283, 252). Die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und mit trocknem Ligroïn behandelt, in welchem sich der Trimethyl-

benzodifurandimethylsäureäthylester löst. — Nadeln (aus Essigsäure von 50%). Sublimirbar. Zersetzt sich bei 280° unter Gasentwickelung. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, kaum in Aether und Benzol.

Methylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_{11}H_9O_4.CH_3$. Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 185° (GRAEBE, LEVY).

Aethylester $C_{13}H_{14}O_4 = C_{11}H_9O_4.C_2H_5$. Glänzende, trimetrische Pyramiden. Schmelzpunkt: 173° (GR., L.). Unlöslich in Wasser und Ligroïn. Löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Acetylderivat $C_{15}H_{16}O_5 = C_2H_3O.C_{11}H_8O_4.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96° (GRAEBE, LEVY).

Benzoylderivat $C_{20}H_{18}O_5 = C_{13}H_{13}O_4.C_7H_5O$. Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 94—95° (GRAEBE, LEVY).

Dichloroxydimethylisocumarilsäure $C_{11}H_8Cl_2O_4 = {OH \atop CH_3}\!>\!C_6Cl_2\!<\!{C(CO_2H) \atop O}\!>\!C.CH_3$. *B.* Der Aethylester entsteht aus (1 Mol.) Oxydimethylisocumarilsäureester, gelöst in (50 Thln.) Aether, und (4 At.) Chlor (GRAEBE, LEVY, *A.* 283, 258). — Zersetzt sich bei 260—270°. Unlöslich in Wasser und Benzol. — $Ba(C_{11}H_7Cl_2O_4)_2 + 2H_2O$. Krystalle.

Aethylester $C_{13}H_{12}Cl_2O_4 = C_{11}H_7Cl_2O_4.C_2H_5$. Monokline (FOCK, *A.* 283, 259) Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 134—135° (GRAEBE, LEVY). Bei der Oxydation durch HNO_3 entsteht die Verbindung $C_{13}H_{11}ClO_5$.

Acetylderivat $C_{15}H_{14}Cl_2O_5 = C_2H_3O.C_{11}H_6Cl_2O_4.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 138 bis 139° (GRAEBE, LEVY).

Trichloroxydimethylisocumarilsäure $C_{11}H_7Cl_3O_4 = {O \atop CH_3}\!>\!C_6Cl_3\!<\!{C(CO_2H) \atop O}\!>\!C.CH_3$.

Aethylester $C_{13}H_{11}Cl_3O_4 = C_{11}H_6Cl_3O_4.C_2H_5$. *B.* Aus (1 Mol.) Oxydimethylisocumarilsäureäthylester, gelöst in Aether, und (6 At.) Chlor (GRAEBE, LEVY *A.* 283, 260). — Gelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 103°. Liefert kein Acetylderivat. Bei der Reduktion mit Sn + HCl entsteht Oxydimethyldichlorisocumarilsäureester. Mit HNO_3 entsteht die Verbindung $C_{13}H_{11}ClO_5$.

Chlordimethylisocumarilsäureäthylester-o-Chinon $C_{13}H_{11}ClO_5 = {O \atop O}\!\!>\!C_6(CH_3)Cl\!<\!{C(CO_2.C_2H_5) \atop O}\!>\!C.CH_3$. *B.* Beim Kochen von Di- oder Trichloroxydimethylisocumarilsäureester, gelöst in Eisessig, mit (1—2 ccm) HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) (GRAEBE, LEVY, *A.* 283, 262). Man fällt mit Wasser. — Rubinrothe Tafeln und Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Löslich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Bei der Reduktion mit SO_2 entsteht Chlordioxydimethylisocumarilsäureäthylester $C_{13}H_{13}ClO_5$. Mit 3,4-Diaminotoluol entsteht das Chinoxalin $C_{20}H_{17}ClN_2O$.

Chlordioxydimethylisocumarilsäure $C_{11}H_9ClO_5 = {(OH)_2 \atop CH_3}\!>\!C_6Cl\!<\!{C(CO_2H) \atop O}\!>\!C.CH_3$. *B.* Der Aethylester entsteht beim Einleiten von SO_2 in die alkoholische Lösung von Chlordimethylisocumarilsäureäthylester-o-Chinon $C_{13}H_{11}ClO_5$ (GRAEBE, LEVY, *A.* 283, 263). Man fällt mit Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{13}ClO_5 = C_{11}H_8ClO_5.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170 bis 171° (GRAEBE, LEVY). Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol u. s. w.

Diacetylderivat $C_{17}H_{17}ClO_7 = (C_2H_3O)_2.C_{11}H_6ClO_5.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136° (GRAEBE, LEVY).

Dibenzoylderivat $C_{27}H_{21}ClO_7 = (C_7H_5O)_2.C_{11}H_6ClO_5.C_2H_5$. Schmelzp.: 174—175° (GRAEBE, LEVY). Schwer löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{20}H_{17}ClN_2O_3 = CH_3.C_6H_3\!<\!{N \atop N}\!\!>\!C_6(CH_3)Cl\!<\!{C(CO_2.C_2H_5) \atop O}\!>\!C.CH_3$. *B.* Man vermischt die auf 0° abgekühlten, alkoholischen Lösungen von Chlordimethylisocumarilsäureäthylester-o-Chinon und 3,4-Diaminotoluol und lässt 6 Stunden stehen (GRAEBE, LEVY, *A.* 283, 264). Man fällt mit Wasser. — Rothviolette Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 162°.

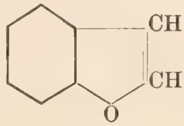
Bromoxydimethylisocumarilsäure $C_{11}H_9BrO_4$. **Aethylester** $C_{13}H_{13}BrO_4 = C_{11}H_8BrO_4.C_2H_5$. *B.* Aus (1 Mol.) Oxydimethylisocumarilsäureester, gelöst in $CHCl_3$, und (2 At.) Brom (GRAEBE, LEVY, *A.* 283, 256). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 208°. Wenig löslich in Alkohol und Aether.

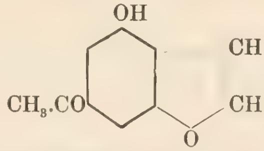
Acetylderivat $C_{15}H_{15}BrO_5 = C_2H_3O.C_{11}H_7BrO_4.C_2H_5$. Schmelzpunkt: 137—138° (GRAEBE, LEVY).

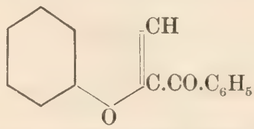
Dibromoxydimethylisocumarilsäure $C_{11}H_8Br_2O_4$. **Aethylester** $C_{13}H_{12}Br_2O_4 = C_{11}H_7Br_2O_4.C_2H_5$. *B.* Aus (1 Mol.) Oxydimethylisocumarilsäureester und (4 At.) Brom (GRAEBE, LEVY). — Schmelzp.: 123—124°.

Tribromoxydimethylisocumarilsäure $C_{11}H_7Br_3O_4 = {}^{O}_{CH_3}\!>\!C_6Br_3\!<\!{}^{C(CO_2H)}_{O}\!>\!C.CH_3$ (?). **Aethylester** $C_{13}H_{11}Br_3O_4 = C_{11}H_6Br_3O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von überschüssigem Brom in eine kochende Lösung von Oxydimethylisocumarilsäureester in $CHCl_3$ (GRAEBE, LEVY). — Schmelzp.: 145°. Schwerer löslich in Alkohol, als das Mono- und Dibromderivat. — Liefert kein Acetylderivat.

C. Ketone.

1. Cumaron $C_9H_6O_4$ =  siehe Bd. II, S. 1675.

2. m-Acetyl-α-o-Oxycumaron $C_{10}H_8O_3$ = . *B.* Bei langsamer Destillation von β-Furallävulinsäure im CO_2-Strome (KEHRER, KLEBERG, *B.* 26, 347). $C_4H_3O.CH:C(CO.CH_3).CH_2.CO_2H = C_{10}H_8O_2 + H_2O$. Man schüttelt das in verd. Natronlauge gelöste Destillat mit Aether und fällt auf der alkalischen Lösung das Keton durch CO_2. — Schmelzp.: 190°.

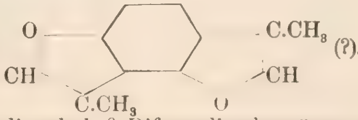
3. α-Benzoylcumaron $C_{15}H_{10}O_2$ = . *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Salicylaldehyd mit etwas über 1 Mol. alkoholischem Kali, kocht bis alles Kalisalz gelöst ist, fügt dann (1 Mol.) 1²-Bromacetophenon, gelöst in Alkohol, hinzu und kocht 2 Stunden lang (RAP, *G.* 25 [2] 286). Die vom KCl abfiltrirte Lösung wird eingeengt und 12 Stunden stehen gelassen. — Längliche Prismen (aus Alkohol von 80%). Schmelzp.: 90—91°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

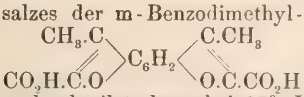
Oxim $C_{15}H_{11}NO_2 = C_8H_5O.C(N.OH).C_6H_5$. Kurze Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 125—126° (RAP). Der Schmelzpunkt ändert sich beim Umkrystallisiren der Substanz.

XIX. Dreikernige Furankörper.

A. Alkylderivate.

I. Benzodimethyldifuran $C_{12}H_{10}O_2$.

1. ***m-Derivat***  (?). *B.* Beim Glühen des Kaliumsalzes der m-Benzodimethyl-β-Difurandicarbonsäure mit Kalk (HANTZSCH, *B.* 19, 2933).

 $= C_{12}H_{10}O_2 + 2CO_2$. — Erstarrt im Kältegemisch zu Prismen und schmilzt dann bei 27° (H., *B.* 20, 1337). Siedep.: 270° bei 720 mm. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

2. ***p-Derivat.*** *B.* Beim Glühen des Kaliumsalzes der p-Benzodimethyldifurandicarbonsäure mit Kalk (NOTH, *B.* 20, 1337). — Grofse, perlmutterglänzende, bläulich fluorescirende Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. Methylnaphtofuran $C_{13}H_{10}O = C_{10}H_6\langle{}^{O.CH}_{\ddot{C}.CH_3}$. a. *α-Derivat.* *B.* Bei der trocknen Destillation der Methyl-α-Naphtofurancarbonsäure oder besser beim Erhitzen ihres Kaliumsalzes mit Kali (HANTZSCH, PFEIFFER, *B.* 19, 1304). — Erstarrt bei —12° und schmilzt dann bei 34—35°. Siedep.: 297—299°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Reducirt, beim Kochen, $AgNO_3$. Die grünlichgelbe Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen grün, dann intensiv purpurviolett und beim Verdünnen mit Wasser wieder grün.

b. *β-Derivat.* *B.* Bei der Destillation der Methyl-β Naphtofurancarbonsäure mit Natronkalk (HANTZSCH, PFEIFFER, *B.* 19, 1305). — Schmelzp.: 59°. Verhält sich ganz wie die isomere α-Verbindnng.

3. Methyldiphenylenfuran $C_{17}H_{12}O = {}^{C_6H_4.C.CH}_{C_6H_4.C.O.\ddot{C}.CH_3}$ siehe Verbindung $C_{17}H_{12}O$ Bd. III, S. 447.

4. β-Naphtodiphenyldihydrofuran $C_{24}H_{18}O = C_{10}H_6\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle C(C_6H_5)_2$ (?). *B.* Bei 2tägigem Stehen von 6 g β-Naphtol mit 4 g Diphenylvinyläthyläther $(C_6H_5)_2.C:CH.OC_2H_5$ und 20 ccm Eisessig (mit Salzsäuregas gesättigt) (BUTTENBERG, *A.* 279, 333). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol schwerer in Alkohol. Unlöslich in Natronlauge.

B. Carbonsäuren.

1. Methyl-α-Naphtofurancarbonsäure $C_{14}H_{10}O_3 = C_{10}H_6\langle{}^{C.CH_3}_{O.\ddot{C}.CO_2H}$.

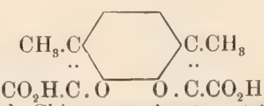
a. *α-Säure.* *B.* Man bereitet zunächst aus Chloracetessigsäureäthylester und α-Naphtolnatrium den Ester $CH_3.CO.CH(OC_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$ und trägt diesen dann in Vitriolöl ein. $CH_3.CO.CH(OC_{10}H_7).CO_2.C_2H_5 = C_{14}H_{16}O_3.C_2H_5 + H_2O$. Man fällt die Lösung mit Wasser und verseift den gefällten Ester durch alkoholisches Kali (HANTZSCH, PFEIFFER, *B.* 19, 1303). — Flache Nädelchen (aus Eisessig). Sublimirt theilweise unzersetzt. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 243—245°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Methyl-α-Naphtofuran $C_{13}H_{10}O$ Kaum löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol u. s. w.

Aethylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_9O_3.C_2H_5$. Glänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108° (H., PF.). Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol.

b. *β-Säure.* *B.* Wie die isomere α-Säure aus Chloracetessigester, β-Naphtolnatrium und Vitriolöl (HANTZSCH, PFEIFFER, *B.* 19, 1304). — Schmelzp.: 253—254°. Verhält sich ganz wie die α-Säure. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Glänzende Nadeln.

2. Säuren $C_{14}H_{10}O_6$.

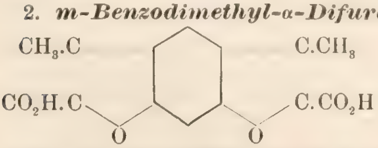
1. ***o-Benzodimethyldifurandicarbonsäure***



. *B.* Man erwärmt trockenes Dinatriumbrenzkatechin mit 2 Mol. Chloracetessigester, trägt das gewaschene Produkt in Vitriolöl ein und fällt die Lösung, nach mehrstündigem Stehen, mit Wasser (NUTH, *B.* 20, 1337). Der gefällte Ester wird durch alkoholisches Kali verseift. — Gleicht der isomeren p-Säure. — $Ba.C_{14}H_8O_6 + 2H_2O$. Pulveriger Niederschlag.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_6 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp: 155° (NUTH). Unlöslich in kalter Natronlauge.

2. ***m-Benzodimethyl-α-Difurandicarbonsäure***

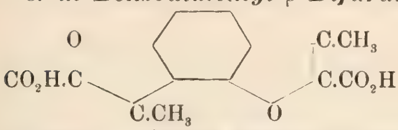


(?). *B.* Der Diäthylester entsteht, neben dem isomeren Ester der β-Säure, wenn man zu der Lösung von (2 Atomen) Natrium in absol. Alkohol (1 Mol.) Resorcin hinzufügt, die Lösung verdunstet und den bei 120° (im Wasserstoffstrome) getrockneten Rückstand mit (2 Mol.) Chloracetessigsäureäthylester übergieſst

(Hantzsch, *B.* 19, 2931). $C_6H_4(ONa)_2 + 2C_4H_4ClO_3.C_2H_5 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2 + 2NaCl + 2H_2O$. Beide Ester entstehen auch beim Versetzen von m-Oxymethylcumarilsäureäthylester mit C_2H_5ONa und Chloracetessigsäureäthylester. Der Ester der α-Säure entsteht in viel kleinerer Menge, als jener der β-Säure, und zwar hauptsächlich, wenn die Einwirkung von Chloracetessigester auf Natriumresorcin unter starker Erhitzung verläuft. Man erwärmt schliefslich, bis neutrale Reaktion eintritt, verdunstet dann den Alkohol, zieht den Rückstand mit Benzol aus und verdunstet die Benzollösung. Den Rückstand lässt man einige Zeit mit Vitriolöl stehen, giebt hierauf Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Hierbei wird der meiste Ester der α-Säure ausgefällt. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt der Ester der β-Säure. Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali. — Wird aus der alkalischen Lösung, durch HCl, als gelatinöse Masse gefällt. Mikroskopische Krystalle (aus Aether). Schmilzt weit oberhalb 310° unter Zersetzung. Kaum löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol. Wird durch Eisenchlorid hellbraun gefärbt.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_6 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 186°.

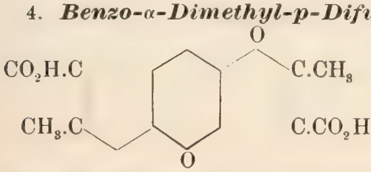
3. ***m-Benzodimethyl-β-Difurandicarbonsäure***



(?). *B.* Siehe die isomere α-Säure (Hantzsch, *B.* 19, 2931). — Gleicht ganz der α-Säure. Das Kalisalz zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und m-Benzodimethyldifuran $C_{12}H_{10}O_2$.

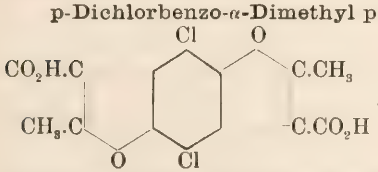
Diäthylester $C_{18}H_{18}O_6 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$. Kugelartige Aggregate. Schmelzp.: 140 bis 141° (H.). In Lösungsmitteln leichter löslich als der isomere Ester der α-Säure.

4. ***Benzo-α-Dimethyl-p-Difuran-β-Dicarbonsäure***



. **Diäthylester** $C_{18}H_{18}O_6 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$. *B.* Bei einstündigem Digeriren auf dem Wasserbade von 1 g Chinon mit 5 g Acetessigsäureäthylester und 6 g einer 50procentigen Lösung von $ZnCl_2$ in absol. Alkohol (Pechmann, *B.* 21, 3005; Ikuta, *J. pr.* [2] 45, 78). $2C_6H_4O_2 + 2C_2H_3O.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2 + C_6H_4(OH)_2 + 2H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 184°. Die Lösung in Vitriolöl wird, beim Erwärmen, intensiv blau.

p-Dichlorbenzo-α-Dimethyl p-Difuran-β-Dicarbonsäure $C_{14}H_8Cl_2O_6$ =



. *B.* Der Diäthylester entsteht bei einstündigem Kochen von Dichlorhydrochinondiacetessigsäurediäthylester mit Eisessig und einigen Tropfen Vitriolöl (Ikuta, *J. pr.* [2] 45, 72). Entsteht auch beim Chloriren von Benzodimethyldifurandicarbonsäureester. — Mikroskopische Nadeln, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sublimirt, ohne zu schmelzen. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht eine blaugrüne Lösung.

Diäthylester $C_{18}H_{16}Cl_2O_6 = C_{14}H_6Cl_2O_6(C_2H_5)_2$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 175° (Ikuta).

5. ***p-Benzodimethyldifurancarbonsäure*** $C_{14}H_{10}O_6 + H_2O = C_6H_2[O.C(C.CH_3).CO_2H]_2 + H_2O$. *B.* Man erwärmt Dinatriumhydrochinon mit 2 Mol. Chloracetessigsäureäthylester, trägt das erhaltene (gewaschene) Produkt in Vitriolöl ein und fällt, nach mehrstündigem Stehen, durch Wasser. Man verseift den gefällten Ester durch verdünntes, alkoholisches Kali (Nuth, *B.* 20, 1336). — Gelatinöser Niederschlag, der zu einer amorphen, gelblichgrünen, unlöslichen Masse eintrocknet. Schmilzt oberhalb 360°. Das Kaliumsalz zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und p-Benzodimethylfuran. — Die Salze sind meist unlöslich. — $Ba.C_{14}H_8O_6 + 2H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_6 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$. Grünlichglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150° (NUTH). Schwer löslich in siedendem Alkohol u. s. w.; unlöslich in Alkalien.

3. Trimethylbenzodifurandimethylsäure $C_{15}H_{12}O_6 = CH_3.C<{}^{O}_{C(CO_2H)}>C_6H(CH_3)<{}^{C(CO_2H)}_{O}>C.CH_3$.

B. Der Diäthylester entsteht, neben dem Oxydimethylisocumarilsäureester (s. d.), beim Erwärmen von Toluchinon mit Acetessigsäureester und $ZnCl_2$ (GRAEBE, LEVY, *A.* 283, 265).

Aethylester $C_{17}H_{16}O_6 = C_{15}H_{11}O_6.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Säure mit Alkohol (GRAEBE, LEVY). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. — $Na.C_{17}H_{15}O_6$. — $K.C_{17}H_{15}O_6$. Krystalle.

Diäthylester $C_{19}H_{20}O_6 = C_{15}H_{10}O_6.(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 133° (GRAEBE, LEVY). Leicht löslich in Aceton, Aether, Ligroïn und heifsem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$. Löslich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Liefert, mit Brom (+ $CHCl_3$), ein **Bromderivat** $C_{19}H_{19}BrO_6$.

4. Benzotrimethyltrifurantricarbonsäure $C_{18}H_{12}O_9 + H_2O = C_6\left[\begin{matrix}-O.C.CO_2H \\ / \\ -C.CH_3\end{matrix}\right]_3 + H_2O$.

B. Der Triäthylester entsteht aus trockenem Trinatriumphloroglucin und (3 Mol.) Chloracetessigsäureäthylester (LANG, *B.* 19, 2935). $C_6H_3(ONa)_3 + 3C_4H_4ClO_3.C_2H_5 = C_{18}H_9O_9(C_2H_5)_3 + 3H_2O$. Man kühlt anfangs ab, erwärmt dann, bis das Gemisch neutral reagirt, und behandelt hierauf das Produkt mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Vitriolöl gelöst und die Vitriolöllösung, nach einiger Zeit, mit Wasser gefällt. Man wäscht den Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn aus Alkohol + Benzol um. Den auskrystallisirten Ester zerlegt man durch alhoholische Kalilauge. — Gallertartiger Niederschlag. Hält bei 100° noch $1H_2O$ zurück. Kaum löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit Kalk entsteht Benzotrimethylfuran $C_{10}H_{12}O_3$. — $Ba_3(C_{18}H_9O_9)_2 + 7H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Triäthylester $C_{24}H_{24}O_9 = C_{18}H_9O_9(C_2H_5)_3$. Kleine, glänzende Nadeln. Bräunt sich gegen 260° (LANG). Sehr schwer löslich.

C. Ketone.

1. 1,3-Difuralcyclopentanon(2), Pyroxanthin $C_{15}H_{12}O_3 = C_4H_3O.CH:C<{}^{CH_2.CH_2}_{CO}>C:CH.C_4H_3O$.

B. Bei der trocknen Destillation des Holzes (SCANLAN, *J. pr.* 7, 94; GREGORY, *A.* 21, 143; HILL, *B.* 10, 936; 11, 459; *J.* 1880, 702; vgl. SCHWEIZER, *J.* 1847/48, 669). — Durch Vermischen von Cyclopentanon mit Furfurol und alkoholischer Natronlauge (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* 29, 1839). — *D.* Die bei 160—175° siedenden Antheile des rohen Holzgeistes werden mit 1/4 Vol. Natronlauge (1 Thl. NaOH, 4 Thle. H_2O) geschüttelt und dann, für sich, mit Wasserdämpfen destillirt. Der nicht flüchtige Rückstand wird, beim Erkalten, fest; man wäscht ihn mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus siedendem Alkohol um (HILL). — Lange, orangegelbe Nadeln mit bläulichem Schimmer (aus Alkohol); monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 163°. Nicht unzersetzt flüchtig; im Luftstrome sublimirbar. Unlöslich in Wasser und Alkalien; löslich in Vitriolöl mit intensiv violettblauer Farbe. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem. Trocknes Brom erzeugt Dibrompyroxanthintetrabromid.

Dibrompyroxanthintetrabromid $C_{15}H_{10}Br_6O_3 = C_4H_2BrO.CHBr.CBr<{}^{CH_2.CH_2}_{CO}>CBr.CHBr.C_4H_2BrO$. *B.* In ein Gemisch aus 1 Thl. Pyroxanthin und 10 Thln. CS_2 giebt man die Lösung von 3,5 Thln. Brom in 3,5 Thln. CS_2 und krystallisirt die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle aus $CHCl_3$ um (HILL). — Kleine, trikline (HILL, *J.* 1880, 703) Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig, wenig in kaltem $CHCl_3$ und Benzol. Verliert, schon unterhalb 100°, HBr. Beim Erhitzen mit Benzol oder beim Kochen mit Zink (oder Sb) und Alkohol entsteht Dibrompyroxanthin.

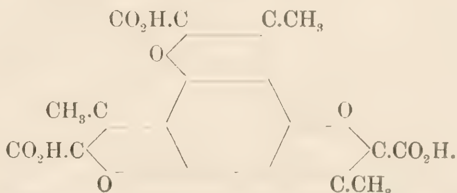
Dibrompyroxanthin $C_{15}H_{10}Br_2O_3 = C_4H_2BrO.CH:C<{}^{CH_2.CH_2}_{CO}>C:CH.C_4H_2BrO$. *B.* Beim Kochen von Dibrompyroxanthintetrabromid mit absol. Alkohol und gepulvertem Antimon (HILL) oder Zink (VORLÄNDER, HOBOHM). — Lange, braungelbe, monokline Nadeln

(aus $CHCl_3$). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 150°, unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Löslich in Vitriolöl mit indigblauer Farbe. Liefert, in CS_2 gelöst, mit Brom Dibrompyroxanthintetrabromid.

2. Tetraphenyluvinon $C_{34}H_{20}O_4 = O\langle\begin{matrix} C(C_6H_5):C.CO.C:C(C_6H_5) \\ C.C_6H_5):C\,CO.C:C(C_6H_5) \end{matrix}\rangle O$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, beim Erhitzen von Diphenylfurandicarbonsäure (Perkin, *Soc.* 57, 956). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus kochendem Xylol.. Schmilzt nicht bei 280°. Sehr schwer löslich. Die Lösung in Vitriolöl ist dunkelgrün und fluorescirt dunkel-ziegelroth; beim Erhitzen wird die Lösung blau.

XX Vierkernige Furankörper.

Benzotrimethylfuran $C_{15}H_{12}O_3$ =



B. Beim Glühen des Kaliumsalzes der Benzotrimethyltrifurantricarbonsäure mit Kalk (Lang, *B.* 19, 2937). $C_6\left[\langle\begin{matrix} O.C.CO_2H \\ \| \\ C.CH_3 \end{matrix}\right]_3 = C_{15}H_{12}O_3 + 3\,CO_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 115 bis 120°. Sehr leicht löslich.

XXI. Einkernige Thiophenkörper.

Litteratur: V. Meyer, *Die Thiophengruppe.* Braunschweig, 1887.

Thiophen, Methyl- und Dimethylthiophen findet sich im Steinkohlentheeröle. Eine allgemeine Bildungsweise des Thiophens und seiner Homologen besteht in der Destillation von Körpern, welche die Gruppe — CO.CH.CH.CO — enthalten [Buttersäure (aber nicht Isobuttersäure), Bernsteinsäure, Lävulinsäure, Benzoylpropionsäure] mit P_2S_3.

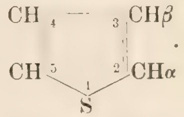
Während das Furan, in seinem Verhalten, nur wenig an das Benzol erinnert, herrscht zwischen Thiophen und Benzol die gröfste Uebereinstimmung. Schon die Siedepunkte (80 und 84°) beider Körper fallen nahe zusammen. Chlor, Brom, Jod, Salpetersäure, Schwefelsäure wirken auf Thiophen ganz so ein, wie auf Benzol. Aus Jodthiophen, Methyljodid und Natrium entsteht das dem Toluol analoge Methylthiophen, das sich, gegen Oxydationsmittel, wie Toluol verhält. $C_4H_3S.CH_3 + O_3 = C_4H_3S.CO_2H + H_2O$. Es resultirt eine Thiophencarbonsäure, welche der Benzoësäure durchaus an die Seite gestellt werden kann. Dieselbe entsteht auch nach anderen Methoden aus Thiophen, wie die Benzoësäure aus Benzol. Das Nitrothiophen lässt sich, dem Nitrobenzol analog, zu Aminothiophen reduciren. Leitet man Thiophen durch ein glühendes Rohr, so resultirt Bithiënyl $(C_4H_3S)_2$, wie Biphenyl aus Benzol. Die Di- und Tricarbonsäuren des Thiophens entstehen durch Oxydation von Thiophenderivaten mit zwei und drei Seitenketten.

Beim Chloriren der Homologen des Thiophens erfolgt stets eine Substitution des Wasserstoffes im Kerne. Um ω-Chlorderivate darzustellen, behandelt man die entsprechenden Alkohole mit HCl. Aus Thiophen, Chloral, Eisessig und Vitriolöl gewinnt man den Körper $CCl_3.CH(C_4H_3S)_2$.

Charakteristisch für Thiophen ist die Reaktion mit Isatin und H_2SO_4 und das Verhalten gegen Diketone von der Form — CO.CO). Versetzt man z. B. eine Lösung von Thiophen und Phenanthrenchinon in $CHCl_3$ mit Vitriolöl, so färbt sich die Lösung smaragdgrün (Laubenheimer'sche Reaktion). Bei Methylthiophen wird die Lösung violett. Mit Benzil, Thiophen, $CHCl_3$ und H_2SO_4 entsteht eine blaue Lösung.

Das Thiophen und seine Homologen liefern mit Sublimat Verbindungen wie $C_4H_3S.HgCl$ und $C_4H_2S(HgCl)_2$. Die ersteren reagiren leicht mit Säurechloriden: $C_4H_3S.HgCl + CH_3.COCl = C_4H_3S.CO.CH_3 + HgCl_2$. Die Verbindungen wie $C_4H_2S(HgCl)_2$ sind unlöslich und indifferent.

A. Thiophenkörper $C_nH_{2n-4}S$.

I. Thiophen C_4H_4S =  *V.* In kleiner Menge (zu 0,5 %) im Steinkohlenbenzol (V. MEYER, *B.* 16, 1471). — *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben H_2S, Kohle und CS_2, beim Einleiten von Aethylen oder Acetylen in siedenden Schwefel (V. MEYER, SANDMEYER, *B.* 16, 2176). Beim Durchleiten von Aethylsulfid durch ein glühendes Rohr (KEKULÉ, *B.* 18, 217; CALM, *B.* 18, 217). Beim Ueberleiten von Aethylen, Leuchtgas oder Ligroïndämpfe über erhitzten Pyrit (NAHNSEN, *B.* 18, 217). Beim Kochen von Crotonsäure, Buttersäure (aber nicht Isobuttersäure) oder Paraldehyd mit Schwefelphosphor; aus Aether und Schwefelphosphor bei 300° (NAHNSEN). Beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid mit P_2S_3 oder besser von gleichen Theilen bernsteinsaurem Natrium und P_2S_3; aus sulfobernsteinsaurem Kalium und P_2S_3 (VOLHARD, ERDMANN, *B.* 18, 454). Aus Erythrit und P_2S_5 (PAAL, TAFEL, *B.* 18, 688). Beim Glühen von α-Thiophencarbonsäure mit Kalk. $C_4H_3S.CO_2H = C_4H_4S + CO_2$. — *D.* Man schüttelt 10 Vol. reinstes Theerölbenzol vier Stunden lang mit 1 Vol. Vitriolöl, hebt dann die Benzolschicht ab und sättigt die Säure mit $PbCO_3$. Die erhaltenen Bleisalze der Thiophensulfonsäuren destillirt man mit einer äquivalenten Menge Salmiak, verdünnt das übergegangene Destillat mit dem hundertfachen Volumen Ligroïn (vorher durch Schütteln mit rauchender Schwefelsäure gereinigt) und schüttelt es ein bis zwei Stunden lang mit Vitriolöl (10 Vol. auf 1 Vol. Destillat). Man verdünnt dann die Säureschicht sofort mit Wasser, neutralisirt mit $PbCO_3$ und destillirt das gebildete Bleisalz mit der äquivalenten Menge Salmiak. Das Destillat wird rektificirt (M.). Schüttelt man Benzol (zwei Stunden lang) mit kleinen Mengen Vitriolöl (z. B. 4 Thle. auf 100 Thle. Benzol), so wird zwar nicht alles Thiophen ausgezogen, dafür aber kein Benzol, und man erhält beim sofortigen Absättigen mit Bleicarbonat ein Bleisalz, aus welchem, durch Destillation mit NH_4Cl, sofort reines Thiophen erhalten werden kann (V. MEYER, *B.* 17, 2642). Oder: statt die Schwefelsäure mit $PbCO_3$ zu neutralisiren, verdünnt man sie mit dem 2—3fachen Volumen Wasser und leitet sofort Wasserdampf hindurch (K. E. SCHULZE, *B.* 18, 497).

Schwach riechende Flüssigkeit. Siedep.: 84° (kor.). Erstarrt im Kältegemisch aus fester Kohlensäure und Aether. Spec. Gew. = 1,088 44 bei 0°/4°; 1,070 47 bei 15°/4°; 1,048 43 bei 34,1°/4°; 1,021 65 bei 56,2°/4°; 1,016 68 bei 60,1°/4°; 1,001 58 bei 72,5°/4°; 0,992 66 bei 79,3°/4°; 0,987 41 bei 84°/4° (R. SCHIFF, *B.* 18, 1601). Spec. Gew. = bei t°/4° = 1,087 17 — 0,001 124 . t — $0,0_693 . t^2$ (KNOPS, *A.* 248, 204). Kapillarkonstante α^2 = 6,783 — 0,0224 . t (SCHIFF). Mol.-Verbrennungswärme = 669,5 Cal. (BERTHELOT, MATIGNAN, *Bl.* [3] 4, 252). Brechungsexponent, Dispersionscoëfficient und Molek.-Brechungsvermögen: KNOPS. Brechungsvermögen: NASINI, SCALA, *G.* 17, 70; 24 [1] 278. Kritische Temperatur: 302,8° (SCHIFF); 317,3°; kritischer Druck: 47,4 Atmosph. (PAWLEWSKI, *B.* 21, 2141). Magnet. Drehungsvermögen = 9,55 bei 17,7° (PERKIN, *Soc.* 69, 1244). Bleibt beim Kochen mit Natrium unverändert. Wird von Salpetersäure heftig oxydirt. Verbindet sich nicht mit Methyljodid. Liefert, beim Schütteln mit Isatin und Vitriolöl, einen blauen Farbstoff (Indophenin) (Nachweis von Thiophen). Dieselbe Reaktion zeigen die meisten Thiophenderivate, doch tritt bei diesen die Blaufärbung erst in der Wärme ein. Schüttelt man heftig 10—20 ccm thiophenhaltigen Benzols mit einigen Tropfen Isoamylnitrit und etwas Schwefelsäure, so färbt sich die Schwefelsäure braunroth und später intensiv dunkelviolett (CLAISEN, *B.* 20, 2197). Beim Schütteln von 1 ccm thiophenhaltigen Benzols mit 2—3 Tropfen Nitrososchwefelsäure (dargestellt durch Auflösen von 8 Thln. KNO_2 in 100 Thln. englischer Schwefelsäure, Zusatz von 6—7 Thln. Wasser und Filtriren der Lösung, nach einiger Zeit) färbt sich die Schwefelsäure grün und dann kornblumenblau (empfindliche Reaktion; Bildung von $C_8H_5NS_2O_2$) (LIEBERMANN, *B.* 16, 1473; 20, 3231). Liefert mit SO_2Cl_2: Chlorthiophen, Dichlordithiënyl und Trichlordithiënyl. Beim Kochen mit Triphenylcarbinol (+ P_2O_5) entsteht Triphenylthiënylmethan $C_{23}H_{18}S$. Thiophen geht ganz ähnliche Kondensation ein wie Benzol. So liefert es mit Chloral und Vitriolöl das Derivat $CCl_3.CH(C_4H_3S)_2$. Aus Thiophen, Benzaldehyd und P_2O_5 entsteht Dithiënylphenylmethan $C_6H_5.CH(C_4H_3S)_2$. Mit Benzoylchlorid und Chloraluminium entsteht Thienylphenylketon $C_4H_3S.CO.C_6H_5$. Mit Benzoylameisensäure und Vitriolöl entsteht die Verbindung $C_{12}H_9SO_2$, welche sich in $CHCl_3$ mit carmoisinrother, in Vitriolöl mit tiefviolettrother Farbe löst. Beim Erwärmen wird die Lösung in Vitriolöl blau. Ueberhaupt giebt Thiophen mit (H_2SO_4 und) Körpern, welche die Gruppe $R.CO.CO.R_1$ enthalten, gefärbte Kondensationsprodukte. Liefert mit Brom Substitutionsprodukte; löst sich unter

tiefbrauner Färbung in Vitriolöl, dabei eine Sulfonsäure bildend, welche bei der trocknen Destillation Thiophen regenerirt. Bei längerer Berührung mit Vitriolöl zersetzt sich das Thiophen unter Entwickelung von H_2S, dann von SO_2 und Bildung eines amorphen, unlöslichen Niederschlages. Schwach rauchende Schwefelsäure erzeugt β-Dithiënyl und Thiophensulfonsäure. Beim Durchleiten von Thiophen durch eine glühende Röhre entsteht Dithiënyl $C_8H_6S_2$. Ein Atom Wasserstoff kann aus dem Thiophen überhaupt leicht eliminirt werden. So entsteht aus Thiophen, Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2.OH$ und Vitriolöl der Körper $C_6H_5.CH_2.C_4H_3S$. Beim Erhitzen von Jodthiophen mit Piperidin auf 200° entsteht eine Base $C_{14}H_{22}N_2$ (?), die, bei der Reduktion mit Natrium (+ absol. Alkohol), Tetramethylendipiperidid liefert (Töhl, *B.* 28, 2218). — $C_4H_3S.HgCl$. *B.* Bei 4—5tägigem Stehen einer mit (1000 Thln.) kalt gesättigter Sublimatlösung versetzten Lösung von (10 Thln.) Thiophen und (200 Thln.) einer 30proc. Natriumacetatlösung in (100 Thln.) Alkohol (Volhard, *A.* 267, 176). Der gebildete Niederschlag wird mit H_2O ausgekocht; dann löst sich die Verbindung $C_4H_3S.HgCl$, und es hinterbleibt $C_4H_2S(HgCl)_2$. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Schwer löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Wird von konc. HCl leicht in Thiophen und $HgCl_2$ zerlegt. Erzeugt mit Säurechloriden leicht Ketone. — $C_4H_2S(HgCl)_2$. Pulver. Unlöslich; indifferent. — $C_4H_4S + 2HgSO_4 + 2HgO + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Erhitzen von 1 ccm Thiophen mit 200 ccm Quecksilbersulfatlösung (50 g HgO, 200 ccm H_2SO_4, 1 l H_2O) (Denigès, *Bl.* [3] 13, 538). Zersetzt sich erst oberhalb 200°. Wird von Alkalien nicht angegriffen, aber H_2S oder HCl spalten Thiophen ab. — $C_4H_4S + HgSO_4 + 2HgO$. Niederschlag, erhalten durch Schütteln von 2 ccm thiophenhaltigem Benzol, verdünnt mit 30 ccm Methylalkohol, mit 10 ccm Quecksilbersulfatlösung (D.).

Quantitative Bestimmung. Man schüttelt 20 Minuten lang, in verstöpseltem Gefässe, 2 ccm thiophenhaltiges Benzol mit 20 ccm Quecksilbersulfatlösung (50 g HgO, 200 ccm H_2SO_4, 1000 ccm H_2O) und 300 ccm (acetonfreiem) Methylalkohol und filtrirt. Vom Filtrate werden 21 ccm mit 350 ccm Wasser, 15 ccm NH_3, 10 ccm KCN-Lösung ($^1/_{10}$-Normal) und 5—6 Tropfen KJ-Lösung (von 20 %) geschüttelt (unter Erwärmen), bis Klärung erfolgt. Man titrirt mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung bis zu bleibender Trübung. Sind n ccm Silberlösung verbraucht worden, so ist in 1 l Benzol enthalten = (n — 0,3).2,8 Thiophen (Denigès, *Bl.* [3] 15, 1064; vgl. *Bl.* [3] 13, 541).

Verbindung mit β-Trithiobenzaldehyd. Siehe S. 19.

Thiophenderivate entstehen bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Diketone von der Formel — $CO.CH_2.CH_2.CO$ —.

Verbindung $C_8H_5NS_2O_2 = OH.N\langle{C_4H_2S \atop C_4H_2S}\rangle O$. *B.* Aus Thiophen und salpetriger Säure (Liebermann, *B.* 20, 3233). — *D.* Man schüttelt je 6 g Nitrososchwefelsäure (100 Thle. englischer Schwefelsäure, 8 Thle. KNO_2, 6—7 Thle. H_2O) mit 14 g thiophenhaltigem Benzol (mit 3 % Thiophen) 15—20 Minuten lang und fällt dann mit 80 g einer zweiprocentigen Harnstofflösung. Der Niederschlag wird in kalter Kalilauge gelöst und daraus durch Säuren gefällt. — Dunkelbraune Flocken. Löst sich mit rother Farbe in Alkohol und mit blauer in NH_3 und in Barytwasser.

(α-?)**Chlorthiophen** $C_4H_3ClS = S\langle{CCl:CH \atop CH:CH}$ (?). *B.* Beim Einleiten von Chlor in abgekühltes Thiophen (Weitz, *B.* 17, 794). Beim Versetzen einer Lösung von 50 g Thiophen und 85 g SO_2Cl_2 in 100 g absol. Aether mit $AlCl_3$ (Töhl, Eberhard, *B.* 26, 2947). — Flüssig. Siedep.: 130°. Indifferent. Vitriolöl erzeugt hauptsächlich Monochlordithiënyl, daneben Chlorthiophensulfonsäure. Giebt die Indopheninreaktion.

Dichlorthiophen $C_4H_2Cl_2S = S\langle{CCl:CH \atop CCl:CH}$ (?). Bildung und Verhalten wie bei Chlorthiophen (Weitz, *B.* 17, 795). — Siedep.: 170°.

Trichlorthiophen C_4HCl_3S. Flüssig. Siedep.: 206—207° (Rosenberg, *B.* 19, 650).

Tetrachlorthiophen C_4Cl_4S. *B.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in Dibromthiophen (Weitz, *B.* 17, 795). Das Produkt wird mit alkoholischem Kali gekocht, dann mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung und fraktionnirt den Rückstand. — Lange, atlasglänzende Spiefse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 36°.

Tetrachlorid C_4Cl_8S. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von β-Jodthiophen in $CHCl_3$ (Willgerodt, *J. pr.* [2] 33, 150). Man wäscht die Chloroformlösung mit Natron, verdunstet sie dann, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus $CHCl_3$ um. — Grofse, dicke Prismen oder Platten (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 215°. Riecht scharf, durchdringend. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

2-, α-Bromthiophen C_4H_3BrS. *D.* Man übergiefst abgekühltes Thiophen mit Brom, versetzt das Produkt mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Natron, kocht ihn hierauf mit alkoholischer Natronlauge und rektificirt (V. MEYER, *B.* 16, 1472). Bei allmählichem Eintragen von 60 g Brom, gelöst in 300 ccm Eisessig, in eine abgekühlte Lösung von 30 g Thiophen in 155 ccm Eisessig (TÖHL, SCHULTZ, *B.* 27, 2835). — Nach Brombenzol riechende Flüssigkeit. Siedep.: 149—151°; spec. Gew. = 1,652 bei 23°. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine blaue Färbung. Wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung nicht verändert. Liefert mit Aethylbromid und Natrium α-Aethylthiophen. Liefert mit Vitriolöl Dibromthiophen, gebromtes Dithiënyl und zwei isomere Bromthiophensulfonsäuren. Mit rauch. H_2SO_4 entstehen Mono- und Dibromthiënyl und Monobromthiophensulfonsäure.

Dibromthiophen $C_4H_2Br_2S = \left\langle \begin{matrix} CBr:CH \\ CBr:\dot{C}H \end{matrix} \right.$ (?). *D.* Wie bei Bromthiophen (V. MEYER). Man lässt 500 g Steinkohlentheerbenzol einige Stunden lang mit 30 g Brom, unter Umschütteln, stehen, wäscht dann mit Wasser und Natronlauge und destillirt aus dem Wasserbade. Den Rückstand erwärmt man längere Zeit mit alkoholischem Kali, fällt dann mit Wasser und destillirt im Dampfstrome (V. MEYER, STADLER, *B.* 18, 1489). — Nach Brombenzol riechendes Oel. Siedep.: 210,5—211° (kor.); spec. Gew. = 2,147 bei 23°. Wird durch Natriumamalgam oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung nicht verändert. Giebt mit Isatin und Vitriolöl sehr langsam eine tiefblaue Färbung. Mit Vitriolöl entstehen Tribromthiophen, gebromtes Dithiënyl und Mono- und Dibromthiophensulfonsäure. Beim Erwärmen mit rauchender H_2SO_4 entsteht Tetrabromthiophen (TÖHL, SCHULTZ, *B.* 27, 2837).

Tribromthiophen C_4HBr_3S. *B.* Man lässt 5 Thle. Dibromthiophen mit 3,3 g Brom stehen (ROSENBERG, *B.* 18, 1773). Aus Dibromthiophen und Vitriolöl (TÖHL, SCHULTZ, *B.* 27, 2837). — Lange, glänzende Spiefse (aus kaltem Alkohol). Schmelzp.: 29°; Siedepunkt: 259—260° (kor.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Giebt mit Isatin und H_2SO_4 die Indopheninreaktion. Liefert mit $H_2S_2O_7$ das Anhydrid einer Disulfonsäure $(C_4Br_3S.SO_2)_2O$.

Tetrabromthiophen C_4Br_4S. *D.* Dibromthiophen und überschüssiges Brom bleiben 24 Stunden lang, in der Kälte, stehen. Man verdampft das freie Brom, trocknet den Rückstand auf Thonplatten und krystallisirt ihn aus Alkohol um (V. MEYER, KREIS, *B.* 16, 2172). Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von Dibromthiënylphenylketon mit Brom (MARCUSSON, *B.* 26, 2459). Entsteht, neben Mono-, Di- und Tribromthiophensulfonsäure, beim Erwärmen von Dibromthiophen mit rauch. H_2SO_4 (TÖHL, SCHULTZ, *B.* 27, 2838). Aus Tribromthiophen und rauch. H_2SO_4 (T., SCH.). — Zolllange, stark glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° (MARCUSSON). Siedet fast unzersetzt bei 326° (kor.) (MEYER, KREIS). Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) erzeugt bei —18° Dibrommaleïnsäure. Bei der Oxydation mit CrO_3 (und Eisessig) entsteht ein Körper $C_9Br_4S_2O_2$ (s. u.).

Körper $C_9Br_4S_2O_2$. *B.* Bei der Oxydation einer Lösung von (3 g) Tetrabromthiophen, gelöst in (50 ccm) Essigsäure (von 90 %), mit (5 g) CrO_3 (CIAMICIAN, ANGELI, *B.* 24, 1348). — Rothgelbes Krystallpulver. Schmilzt nicht bei 310°. Aeufserst schwer löslich in Alkohol u. s. w.

2-, α-Jodthiophen C_4H_3JS. *D.* Man trägt, ohne abzukühlen, HgO in ein Gemisch von 50 g rohem Thiophen und 75 g Jod ein, bis alles Jod gelöst ist, filtrirt dann ab und wäscht das Jodquecksilber mit Aether. Filtrat und die ätherischen Flüssigkeiten werden zusammen verdunstet und der Rückstand fraktionnirt (V. MEYER, KREIS, *B.* 17, 1559). — Oel. Siedep.: 182°. Gleicht ganz dem Jodbenzol. Mit Chlor entsteht Tetrachlorthiophentetrachlorid.

Dijodthiophen $C_4H_2J_2S$. *D.* Wie bei Monojodthiophen. Beim Erhitzen von Thiophenquecksilberchlorid $C_4H_3S.HgCl$ mit (2 Mol.) Jod und Wasser (VOLHARD, *A.* 267, 180). — Krystalle. Schmelzp.: 40,5° (DYSON, *B.* 17, 1558).

Nitrothiophen $C_4H_3S.NO_2$. *B.* Man leitet einige Stunden lang Luft erst durch Thiophen (8 ccm) und dann durch (25 ccm) rauchende Salpetersäure, fällt dann mit Wasser und schüttelt das Ganze mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Wasser und ganz verdünnter Natronlauge gewaschen, dann abdestillirt und der Rückstand mit Wasser destillirt. Hierbei verflüchtigt sich erst Mononitro- und dann Dinitrothiophen. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und das in den Aether übergegangene Nitrothiophen durch Destillation gereinigt (V. MEYER, STADLER, *B.* 17, 2648). — Gleicht in Ansehen und Geruch ganz dem Nitrotuluol. Monokline Krystalle (VATER, *J.* 1885, 1194). Schmelzp.: 44°; Siedep.: 224—225° (kor.). Unlöslich in Alkalien. Färbt sich am Lichte allmählich roth. Löst sich leicht in rauchender Schwefelsäure, unter Bildung einer

Sulfonsäure, die sich, auf Zusatz von Schwefelammonium, fuchsinroth färbt (M., St., *B.* 17, 2779). Nitrothiophen wird von Zinnchlorür zu Aminothiophen reducirt.

Dinitrothiophen $C_4H_2S.N_2O_4$. *B.* Siehe Mononitrothiophen (V. Meyer, Stadler, *B.* 17, 2649).

a. α-Derivat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Monokline Krystalle (Groth, *B.* 18, 533). Schmelzp.: 52°; Siedep.: 290°. Geht, beim Erhitzen mit Brom und etwas Jod auf 180—200°, in Tetrabromthiophen über (Stadler, *B.* 18, 532). Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich löslich in heifsem Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Kalilösung dunkelroth gefällt; überschüssiges Kali hebt die Färbung auf (M., St., *B.* 17, 2780). Empfindlichkeit der Reaktion mit alkoholischem Kali: St., *B.* 18, 533).

Verbindung mit Anthracen $C_{14}H_{10}.C_4H_2N_2SO_4$. Blättchen. Schmelzp.: 162° (Rosenberg, *B.* 18, 1778).

b. β-Derivat. *B.* Entsteht neben dem α-Derivat (M., St.. *B.* 17, 2649). α-Dinitrothiophen wandelt sich, bei wiederholtem Destilliren mit Wasser, völlig in das β-Derivat um (Stadler, *B.* 18, 530). — Lange, hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Monokline Krystalle (Groth, *B.* 18, 533). Schmelzp.: 75—76°. Mit Wasserdämpfen etwas leichter flüchtig als das α-Derivat. Nicht unerheblich löslich in Wasser; kann der wässrigen Lösung durch Aether entzogen werden.

Trichlornitrothiophen $C_4Cl_3(NO_2)S$. *B.* Beim Eintröpfeln von 6 ccm rauchender Salpetersäure in eine Lösung von 0,5 ccm Trichlorthiophen in 5 ccm Vitriolöl (Rosenberg, *B.* 19, 652). — Röthlichgelbe, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol.

Dibromdinitrothiophen $C_4Br_2N_2O_4S = C_4Br_2(NO_2)_2S$. *B.* Beim Eintröpfeln von Salpetersäure in ein Gemisch aus 1 Vol. Dibromthiophen und 5 Vol. Vitriolöl (Kreis, *B.* 17, 2047). Entsteht auch beim Behandeln von geschmolzenem Tribromthiophen mit Salpeterschwefelsäure (Rosenberg, *G.* 18, 3029). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Tribromnitrothiophen $C_4Br_3(NO_2)S$. *B.* Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in ein Gemisch aus 1 g festem Tribromthiophen und 2—3 ccm Vitriolöl (Rosenberg, *B.* 18, 3028). — Gelbe, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Jodnitrothiophen $C_4H_2J(NO_2)S$. *B.* Bei allmählichem Zutröpfeln von Salpetersäure zu Jodthiophen (Kreis, *B.* 17, 2073). — Citronengelbe, diamantglänzende Prismen (aus Alkohol), Schmelzp.: 74°.

Aminothiophen, Thiophenin $C_4H_5NS = C_4H_3S.NH_2$. *B.* Beim Eintragen von 2 g Zinn in eine Lösung von 1 g Nitrothiophen in 50 ccm gesättigter, alkoholischer Salzsäure (Stadler, *B.* 18, 1491, 2316). — Rasch verharzendes Oel. Aus salzsaurem Aminothiophen und KNO_2 entsteht Nitrothiënol $C_4H_2(NO_2)S.OH$. Beim Erhitzen von salzsaurem Aminothiophen mit Holzgeist auf 250—280° wird Methylmerkaptan gebildet. Salzsaures Aminothiophen verbindet sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen, z. B. mit Diazobenzol zu $C_6H_5.N_2.C_4H_2S.NH_2.HCl$. — $C_4H_5NS.HCl$. Lange, glänzende Nadeln. — $(C_4H_5NS.HCl)_2.SnCl_4$. Kleine, stark glänzende Krystalle. Unlöslich in Aether, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

α-Thiophensulfinsäure $C_4H_4S_2O_2 = C_4H_3S.SO_2H$. *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von α-Thiophensulfochlorid mit Zinkstaub (Weitz, *B.* 17, 800). Man wäscht den gebildeten Niederschlag mit Wasser, kocht ihn dann mit Soda, engt die Sodalösung stark ein, übersättigt sie mit H_2SO_4 und zieht mit Aether aus. — Gelbliches Oel, das, im Vakuum über H_2SO_4, zu Nadeln erstarrt. Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sehr unbeständig. Giebt die Indopheninreaktion. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättrige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Thiophensulfonsäuren $C_4H_4S_2O_3 = C_4H_3S.SO_3H$. a. a(=α+β?)-Säure. *D.* Siehe Thiophen (V. Meyer, Kreis, *B.* 16, 2172). Man schüttelt zwei Stunden lang 20 g Thiophen, gelöst in 3 l Ligroïn (vorher durch wiederholtes Schütteln mit Pyroschwefelsäure gereinigt), mit 300 ccm Vitriolöl, giefst die Vitriollösung sofort in kaltes Wasser und neutralisirt die Lösung mit $PbCO_3$ (A. Biedermann, *B.* 19, 1615). — Zerfliefsliche Krystallmasse. Liefert bei der Destillation Thiophen. Das Baryumsalz (wie auch das Kalksalz) zerfällt, mit konc. HCl bei 100°, in $BaSO_4$ (resp. $CaSO_4$) und Thiophen (Eberhard, *B.* 28, 2386). Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN oder mit gelbem Blutlaugensalz resultirt das Nitril der Thiophensäure $C_5H_4SO_2$.

Salze: WEITZ, *B.* 17, 796. — Na.Ā + H_2O. Atlasglänzende Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2$. Blättchen, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Kaum krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā + $3H_2O$. Blättchen. Sehr unbeständig.

Aethylester $C_6H_8S_2O_3 = C_4H_3S_2O_3.C_2H_5$. *B.* Aus dem Säurechlorid und Natriumäthylat (WEITZ, *B.* 17, 799). — Gelbliches Oel.

Chlorid $C_4H_3S.SO_2Cl$. *D.* Aus dem Natriumsalz und PCl_5 (M., K.). — Gelbes Oel. Siedet, unter Zersetzung, oberhalb 200° (WEITZ, *B.* 17, 798). Wird von kaltem Wasser kaum angegriffen. Bei längerem Stehen des Chlorids schied sich einmal eine kleine Menge eines isomeren Chlorids ab, das bei 28° schmolz und unzersetzt siedete (WEITZ).

Amid $C_4H_5NS_2O_2 = C_4H_3S.SO_2.NH_2$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 142° (LANGER, *B.* 17, 1568). Gleicht ganz dem Benzolsulfamid (MEYER, KREIS, *B.* 16, 2173). — $Ag.C_4H_4NS_2O_2$. Perlmutterglänzende Schuppen, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Amids mit $AgNO_3$ und NH_3 (WEITZ, *B.* 7, 799).

Anilid $C_{10}H_9NS_2O_2 = C_4H_3S.SO_2.NH.C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 96° (WEITZ, *B.* 17, 799).

b. 3-, β-Säure $S\langle{}^{CH:C.SO_3H}_{CH:\dot{C}H}$. *B.* Beim Behandeln von Dibrom-β-Thiophensulfonsäure mit Natriumamalgam (LANGER, *B.* 17, 1567; 18, 554). — Zerfliefsliche, krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. Giebt, mit Isatin und Vitriolöl, eine kornblumenblaue Färbung. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Krystalle. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_4H_3S_2O_2Cl = C_4H_3S.SO_2Cl$. Grofse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 43° (LANGER, *B.* 17, 1568). Kleine Mengen destilliren unzersetzt. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Aether.

Amid $C_4H_5NS_2O_2 = C_4H_3S.SO_2.NH_2$. Glasglänzende Täfelchen (aus Wasser). Schmelzpunkt: 148° (LANGER, *B.* 17, 1568). Beim Erhitzen des Amids mit Vitriolöl und etwas Isatin entsteht eine tiefblaue Lösung.

Thiophendisulfonsäuren $C_4H_4S_3O_6 = C_4H_2S(SO_3H)_2$. a. α-2,5-Säure (?). *B.* Man übergiefst das reine, trockne Bleisalz der Thiophenmonosulfonsäure (80 g) mit 100 g rauchender Schwefelsäure, rührt um und giefst das Gemisch in Wasser, sobald SO_2 entweicht. Man sättigt mit $PbCO_3$ und zerlegt das Bleisalz durch K_2CO_3 (JAEKEL, *B.* 19, 185). — Die freie Säure, aus dem Baryumsalz durch H_2SO_4 abgeschieden, krystallisirt sehr langsam. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN entsteht das Nitril der Thiophendicarbonsäure.

Salze: JAEKEL. — $Na_2.\bar{A} + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Prismen oder auch haarfeine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ba.Ā + $3H_2O$. Blättchen oder Prismen, erhalten durch Abdampfen des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (J., *B.* 19, 1066). — $Ag_2.\bar{A}$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser.

Chlorid $C_4H_2S_3O_4Cl_2 = C_4H_2S(SO_2.Cl)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 77—77,5° (JAEKEL, *B.* 19, 189).

Amid $C_4H_6N_2S_3O_4 = C_4H_2S(SO_2.NH_2)_2$. Derbe Prismen. Schmelzp.: 211,5° (JAEKEL, *B.* 19, 190). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

b. β-3,4-Säure (?). *B.* Beim Behandeln von Dibromthiophen-β-Disulfonsäure mit Natriumamalgam (LANGER, *B.* 18, 555, 1115). Man stellt aus dem rohen Salze das Chlorid dar und entzieht dieses der Flüssigkeit durch Aether. — Krystallinisch. In Wasser leicht löslich. — $Ba.C_4H_2S_3O_6 + 2^1/_2H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_4H_2S_3O_4Cl_2 = C_4H_2S(SO_2.Cl)_2$. Kleine Schuppen oder Blättchen aus Aether). Bräunt sich bei 140° und schmilzt bei 148—149° unter Schwarzfärbung (LANGER, *B.* 18, 555). Leicht löslich in Aether. Färbt sich mit Isatin und Vitriolöl blauviolett.

Amid $C_4H_6N_2S_3O_4 = C_4H_2S(SO_2.NH_2)_2$. Grofse Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich von 240° an und schmilzt oberhalb 280° unter Schwärzung (LANGER, *B.* 18, 556). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

c. γ-Säure. *B.* Beim Behandeln von β-Jodthiophen-γ-Disulfonsäure mit Natriumamalgam (LANGER, *B.* 18, 560).

Amid $C_4H_6N_2S_3O_4 = C_4H_2S(SO_2.NH_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 142° (LANGER, *B.* 18, 561). Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine blauviolette Färbung.

Chlorthiophensulfonsäure $C_4H_2ClS.SO_3H$. *B.* Entsteht, neben Chlordithiënyl, beim Schütteln von Chlorthiophen mit Vitriolöl (Töhl, Eberhard, *B.* 26, 2948). — Zerfällt, mit konc. HCl bei 100°, in Chlorthiophen und H_2SO_4 (Eberhard, *B.* 28, 2386). — $Ba(C_4H_2ClS_2O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 110°.

Trichlorthiophensulfonsäure $C_4HCl_3S_2O_3$. **Anhydrid** $C_8Cl_6S_4O_5 = (C_4Cl_3S.SO_2)_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Trichlorthiophen mit krystallisirter Pyroschwefelsäure (Rosenberg, *B.* 19, 651). — Krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Benzol. Wird von Wasser schwer, weit leichter durch Alkalien in Trichlorthiophensulfonsäure umgewandelt.

Bromthiophensulfonsäure $C_4H_3BrS_2O_3 = C_4H_2BrS.SO_2.OH$. *B.* Aus Bromthiophen und rauch. H_2SO_4 (Töhl, Schultz, *B.* 27, 2836). — Glänzende Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2$. Blätter.

2,5-Dibromthiophensulfonsäure $C_4H_2Br_2S_2O_3 = C_4HBr_2S.SO_3H$. *B.* Beim Vermischen gleicher Volume Dibromthiophen und Pyroschwefelsäure (Langer, *B.* 17, 1566). — Wird durch Natriumamalgam sehr leicht in β-Thiophensulfonsäure umgewandelt. — $Pb.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Kleine glänzende Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

Chlorid $C_4HBr_2S.SO_2Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz und PCl_5 (Langer, *B.* 18, 553). — Krystallinisch. Schmelzp.: 32—33° (Rosenberg, *B.* 18, 3030).

Amid $C_4H_3Br_2OSO_2 = C_4HBr_2S.SO_2.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid dieser Säure und Ammoniumcarbonat (Langer, *B.* 18, 553). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp. 146,5 bis 147°. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Beim Schütteln von Dibromthiophen mit Vitriolöl entstehen 2 isomere Dibromthiophensulfonsäuren (Töhl, Schultz, *B.* 27, 2837). — $Ba(C_4H_2Br_2S_2O_3)_2$. Drusen. Glänzende Blättchen.

2,5-Dibromthiophendisulfonsäure $C_4H_2Br_2S_3O_6 = C_4Br_2S(SO_3H)_2$. *B.* Das Anhydrid entsteht beim Vermischen von 1 Vol. Dibromthiophen mit 5 Vol. Pyroschwefelsäure (Langer, *B.* 17, 1569; Rosenberg, *B.* 18, 3030). Man giefst die Lösung nach einigen Minuten in Wasser, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser, löst ihn dann in warmem Benzol und fällt mit Ligroïn. Die Salze entstehen durch Kochen des Anhydrids mit Alkalien oder Erden.

Salze: Langer, *B.* 18, 557. — $(NH_4)_2.C_4Br_2S_3O_6 + H_2O$. Atlasglänzende mikroskopische Krystalle. — $Na_2.\bar{A} + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Atlasglänzende Spiefse. Schwer löslich in Wasser. Krystallinisch; leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Anhydrid $C_4Br_2S_3O_5$. Blättchen. Bräunt sich oberhalb 150° und schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200° (Langer, *B.* 17, 1569). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas weniger in Aether. Wird durch Kochen mit Wasser langsam verändert, etwas schneller durch Alkalien.

Chlorid $C_4Br_2S_3O_4Cl_2 = C_4Br_2S(SO_2.Cl)_2$. Atlasglänzende Nadeln (aus Aether) (Langer, *B.* 18, 556). Schmelzp.: 219—220° (Rosenberg, *B.* 18, 3030). Löslich in Aether.

Amid $C_4H_4Br_2N_2S_3O_4 = C_4Br_2S(SO_2.NH_2)_2$. Pulver. Schmilzt, unter Bräunung, oberhalb 270° (Langer, *B.* 18, 557). Fast ganz unlöslich in kochendem Wasser.

Tribromthiophen-β-Sulfonsäure $C_4HBr_3S_2O_3 = C_4Br_3S.SO_3H$. *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei allmählichem Eingiefsen von 5 ccm geschmolzener Pyroschwefelsäure auf 6 g Tribromthiophen (Rosenberg, *B.* 18, 1774). Man zerlegt das Anhydrid durch Kochen mit koncentrirter Barytlösung. — Wird von Natriumamalgam in β-Thiophensulfonsäure übergeführt. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen. Löslich in viel kochendem Wasser.

Anhydrid $C_8Br_6S_4O_5 = (C_4Br_3S.SO_2)_2O$. *B.* Krystalle. Schmelzp.: 115—116° (Rosenberg). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge langsam in die Säure übergeführt, rascher durch koncentrirte Barytlösung.

Chlorid $C_4Br_3S.SO_2Cl$. *B.* Beim Kochen des Anhydrids mit ($1^1/_2$ Mol.) PCl_5 und $POCl_3$ (Rosenberg, *B.* 18, 3027). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in Aether.

Amid $C_4Br_3S.SO_2.NH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat (Rosenberg, *B.* 18, 3028). — Nadeln (aus Wasser).

α-Jodthiophen-β-Disulfonsäure $C_4H_3JS_3O_6 = C_4HJS(SO_3H)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von rauchender Schwefelsäure in eine Lösung von α-Jodthiophen in 1—2 Vol. Ligroïn

(LANGER, *B.* 18, 559). — Zerfliefsliche, krystallinische Masse. Wird von Natriumamalgam in β-Thiophendisulfonsäure übergeführt.

Nitrothiophensulfonsäure $C_4H_3NS_2O_5 = C_4H_2(NO_2)S.SO_3H$. *B.* Beim Uebergiefsen von 3 Thln. Thiophen mit 8 Thln. rauchender Schwefelsäure (STADLER, *B.* 18, 584). — Aeufserst hygroskopische Krystalle. Entwickelt beim Erhitzen Nitrothiophen. Beim Behandeln mit Sn + HCl wird Schwefelzinn gebildet. — K.$\bar{A}$ (bei 120—130°). Glänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Ca.$\bar{A}_2$ (bei 120—130°). Krystallinische Masse. — Ba.$\bar{A}_2$ (bei 130°). — Ag.$\bar{A}$.

Chlorid $C_4H_2NS_2O_4Cl = C_4H_2(NO_2)S.SO_2.Cl$. Dickes, schweres Oel (STADLER, *B.* 18, 535).

Amid $C_4H_4N_2S_2O_4 = C_4H_2(NO_2)S.SO_2.NH_2$. *B.* Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 172—173° (STADLER, *B.* 18, 536).

2. Sulfide $C_5H_6S = CH_3.C_4H_3S$.

1. *2-(α-)* ***Methylthiophen.*** *V.* Im Steinkohlentheer (GATTERMANN, KAISER, V. MEYER, *B.* 18, 3009). — *B.* Aus α-Jodthiophen, Methyljodid und Natrium (V. MEYER, KREIS, *B.* 17, 1562). Beim Behandeln von Lävulinsäure oder Thiotenol $CH_3.C_4H_2S.OH$ mit P_2S_3 (KUES, PAAL, *B.* 19, 556). — *D.* Wie bei Aethylthiophen. — Flüssig. Siedep.: 112—113°. — $CH_3.C_4H_2S.HgCl$. *B.* Aus $CH_3.C_4H_3S$, gelöst in Alkohol, mit $HgCl_2$ und Natriumacetat (VOLHARD, *A.* 267, 180). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 197°. Unlöslich in Wasser und Aether.

2'-ω-Chlormethylthiophen, Thiënylchlorid $C_5H_5ClS = C_4H_3S.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in β-Thiënylalkohol $C_4H_3S.CH_2.OH$ (BIEDERMANN, *B.* 19, 639). — Flüssig. Siedet, unter theilweiser Zersetzung, bei 175°. Der Dampf greift die Augen an.

Tribrom-α-Methylthiophen $C_5H_3Br_3S = C_4Br_3S.CH_3$. *B.* Aus α-Methylthiophen und schwachem Bromwasser (EGLI, *B.* 18, 544). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 86°. Nicht sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) erzeugt bei — 18° Acetyldibromakrylsäure.

2. *3-(β-)* ***Methylthiophen, Thiotolen.*** *V.* Im Steinkohlentheeröl (V. MEYER, *B.* 16, 2970; MEYER, KREIS, *B.* 17, 788; K. SCHULZE, *B.* 17, 2853). — *B.* Bei der Destillation von brenzweinsaurem Natrium mit P_2S_3 (VOLHARD, ERDMANN, *B.* 18, 455). — Erstarrt nicht im Kältegemisch aus CO_2 und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu β-Thiophencarbonsäure oxydirt. Man erkennt das Thiotolen an der Reaktion mit Phenanthrenchinon und H_2SO_4 (s. S. 448). — $CH_3.C_4H_2S.HgCl$. Nädelchen (aus absol. Alkohol) (VOLHARD, *A.* 267, 182). — $CH_3.C_4HS(HgCl)_2$. Körnig. Unlöslich (V.).

Farbstoff $C_{19}H_{12}OS$ aus α-Methylthiophen und Phenanthrenchion (s. S. 448).

Dibromthiotolen $C_5H_4Br_2S = C_4HBr_2S.CH_3$. Man versetzt (20 g), in Wasser vertheiltes, Thiotolen mit (72 g) Brom (GERLACH, *A.* 267, 161). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 220—230°. Mit Acetylchlorid (und $AlCl_3$) entsteht Acetobrom-β-Methylthiophen.

Tribromthiotolen $C_5H_3Br_3S$. Schmelzp.: 34° (VOLHARD, ERDMANN, *B.* 18, 455). Gekühlte Salpetersäure (spec. Gew = 1,52) erzeugt Monobromcitrakonsäureanhydrid.

Verbindung von Tribrommethylthiophen und Tribromthiotolen $(C_4H_3Br_3S)_2$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74° (MEYER, KREIS, *B.* 17, 787). Lässt sich nicht durch Krystallisiren in seine Bestandtheile trennen (GATTERMANN, KAISER, MERZ, *B.* 18, 3009).

Bromdinitrothiotolen $C_5H_3BrN_2SO_4 = C_4Br(NO_2)_2S.CH_3$. *B.* Aus Tribromthiotolen und koncentrirter Salpetersäure (MUHLERT, *B.* 18, 3004). — Kurze, gelbe Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°.

Thiotolensulfonsäure $C_5H_6S_2O_3 = CH_3.C_4H_2S.SO_3H$. *B.* Man erwärmt 10 g Methylacetthiënon $CH_3.C_4H_2S.CO.CH_3$ mit 15 g rauchender Schwefelsäure erst auf dem Wasserbade und dann über freiem Feuer, bis SO_2 entweicht. Dann verdünnt man mit Wasser, entfernt die gebildete Essigsäure durch anhaltendes Destilliren mit Wasser und neutralisirt den Rückstand mit $PbCO_3$ (MUHLERT, *B.* 19, 1621). — Dicker Syrup. Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. — K.$\bar{A}$ + $^1/_4H_2O$. Warzen. — Zn.$\bar{A}_2$ + $3^1/_2H_2O$. Kleine Spiefse. — Pb.$\bar{A}$ (bei 110°).

Chlorid $C_5H_5S_2O_2Cl = CH_3.C_4H_2S.SO_2Cl$. Flüssig (MUHLERT).

Amid $C_5H_7NS_2O_2 = CH_3.C_4H_2S.SO_2.NH_2$. Warzen (aus Aether). Schmelzp.: 78—80° (MUHLERT).

3. Sulfide C_6H_8S.

1. *α-Aethylthiophen* $C_4H_3S.C_2H_5$. *B.* Zu einer Lösung von 20 g α-Jodthiophen in absolutem Alkohol fügt man 10,4 g Aethylbromid und 10 g Natrium, destillirt, nach beendeter Wirkung, den Aether ab und fraktionnirt den Rückstand (V. Meyer, Kreis, *B.* 17, 1560). Ebenso aus α-Bromthiophen, C_2H_5Br und Natrium (Schleicher, *B.* 18, 3016). — Flüssig. Siedep.: 132—134° (kor.); spec. Gew. = 0,990 bei 24°. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, β-Thiënylglyoxylsäure $C_4H_3S.CO.CO_2H$ (Egli, *B.* 18, 547), β-Thiophencarbonsäure und eine kleine Menge Acetothiënon $C_4H_3S.CO.CH_3$ (Schleicher, *B.* 19, 671).

Dichloräthylthiophen $C_6H_6Cl_2S = C_4HCl_2S.C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in abgekühltes α-Aethylthiophen (Bonz, *B.* 18, 551). — Flüssig. Siedep.: 235—237° (kor.).

Bromäthylthiophen $C_6H_7BrS = C_4H_2BrS.C_2H_5$. Beim Schütteln von Aethylthiophen mit Bromwasser (Demuth, *B.* 19, 684). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 195°.

Dibromäthylthiophen $C_6H_6Br_2S = C_4HBr_2S.C_2H_5$. *B.* Beim Eingiefsen von 3 Thln. Brom in eine Lösung von 1 Thl. Aethylthiophen in dem doppelten Volum Eisessig (Bonz, *B.* 18, 550). — Flüssig. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

Tribromäthylthiophen $C_6H_5Br_3S = C_4Br_3S.C_2H_5$. *B.* Beim Durchleiten eines mit Brom gesättigten Luftstromes durch Aethylthiophen (Bonz, *B.* 18, 550). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Jodäthylthiophen $C_6H_7JS = C_4H_2JS.C_2H_5$. *B.* Aus Aethylthiophen, Jod und HgO (Bonz, *B.* 18, 551). — Flüssig. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

Dinitroäthylthiophen $C_6H_6N_2SO_4 = C_4H(NO_2)_2S.C_2H_5$. *B.* Beim Einblasen von äthylthiophenhaltiger Luft in rauchende Salpetersäure (Bonz, *B.* 18, 552). — Gelbliches Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz einer Spur KOH intensiv blau.

2. *3-, β-Aethylthiophen.* *B.* Bei der Destillation von (100 g) äthylbernsteinsaurem Natrium mit (150 g) P_2S_3 (Damsky, *B.* 19, 3284; Gerlach, *A.* 267, 146). — Flüssig. Siedep.: 135—136°; spec. Gew. = 1,0012 bei 16° (G.). Mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Wird von $KMnO_4$ zu β-Thiophencarbonsäure oxydirt.

Brom-β-Aethylthiophen $C_6H_7BrS = C_4H_2BrS.C_2H_5$. Man versetzt (10 g) in Wasser vertheiltes β-Aethylthiophen allmählich mit (15 g) Brom (Gerlach, *A.* 267, 148). — Flüssig. Siedep.: 180—190°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Dibrom-β-Aethylthiophen $C_6H_6Br_2S = C_4HBr_2S.C_2H_5$. *B.* Wie beim Monobromderivat (Gerlach). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 215—225°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Tribrom-β-Aethylthiophen $C_6H_5Br_3S = C_4Br_3S.C_2H_5$. *B.* Bei zweitägigem Stehen von Dibrom-β-Aethylthiophen mit (3 Mol.) Brom und Wasser (Gerlach). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 272—280°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Pentabrom-β-Aethylthiophen $C_6H_3Br_5S = C_4Br_3S.C_2H_3Br_2$. *B.* Aus β-Aethylthiophen mit überschüssigem Brom, schliefslich in der Hitze (Gerlach). — Seideglänzende, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Thiënäthylamin $C_6H_9SN = C_4H_3S.CH(NH_2).CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 260 g Natriumamalgam (von 2,5 %) und 20 g Eisessig in ein auf —5° abgekühltes Gemisch von 11 g Thiënylmethylacetoxim $C_4H_3S.C(N.OH).CH_3$ und 20 ccm Alkohol (Goldschmidt, Schulthess, *B.* 20, 1701). Man übersättigt das Produkt mit Natron und destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und die in den Aether übergegangene Base fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.: 185—187°. Zieht an der Luft CO_2 an. Wird aus der wässrigen Lösung durch KOH gefällt. Zersetzt sich beim Abdampfen mit HCl. — Acetat $C_6H_9SN.C_2H_4O_2$. Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Das **Benzoylderivat** krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, die bei 95° schmelzen.

3. *2,3-Dimethylthiophen, (v-)Thioxen* $C_4H_2S(CH_3)_2$. *B.* Beim Destilliren von 1 Thl. β-Methyllävulinsäure $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ mit $1^1/_2$ Thln. P_2S_3 (Paal, Püschel, *B.* 20, 2559; Grünewald, *B.* 20, 2586). — Flüssig. Siedep.: 136—137° (kor.); spec. Gew. = 0,9938 bei 21° (G.). Wird von $KMnO_4$ zu o-Thiophendicarbonsäure oxydirt.

4. *m-Thioxen, 2,4-Dimethylthiophen* $(CH_3)_2.C_4H_2S$. *B.* Beim Destilliren von 20 g α-Methyllävulinsäure $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ mit 30—35 g P_2S_3 (Zelinsky, *B.* 20, 2018). — Flüssig. Siedep.: 137—138° (kor.); spec. Gew. = 0,9956 bei 20°. Liefert, beim

Behandeln mit alkalischer Chamäleonlösung, Methylthiophencarbonsäure und m-Thiophendicarbonsäure.

5. ***2,5-Dimethylthiophen, o-Thioxen*** $\begin{matrix}CH:C-CH_3\\ CH:C-CH_3\end{matrix}>S$. *B.* Bei einstündigem Erhitzen von 3 Thln. Acetonylaceton mit 2 Thln. P_2S_5 (oder P_2S_3), im Rohr, auf 140—150° (PAAL, *B.* 18, 2252). $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3 + H_2S = C_6H_8S + 2H_2O$. Bei vierwöchentlichem Stehen von Jodthiotolen ($S:J:CH_3 = 1:2:5$) mit CH_3J und Natrium (RUFFI, *B.* 20, 1747). — Flüssig. Siedep.: 136,5—137,5° (kor.) (MESSINGER, *B.* 18, 566). Spec. Gew. = 0,9755 bei 17,5° (M., *B.* 18, 1637). Siedep.: 135,5—136° (kor.) bei 754,3 mm; spec. Gew. = 0,985 87 bei 19°/4°; Brechungsvermögen μ_D = 1,514 18 (NASINI, CARRARA, *G.* 24 [1] 271). Giebt, mit Isatin und Vitriolöl, eine stark rothviolette Färbung. Wird von $KMnO_4$ zu 2,5-Thiophendicarbonsäure oxydirt.

Bromthioxen $C_6H_7BrS = C_4HBrS(CH_3)_2$. *B.* Man tröpfelt Brom in eine Lösung von Thioxen in CS_2 (MESSINGER, *B.* 18, 1637). Man reinigt das Produkt durch Kochen mit alkoholischem Kali und Destilliren mit Wasser. — Flüssig. Siedep.: 193—194°.

Dibromthioxen $C_6H_6Br_2 = (CH_3)_2.C_4Br_2S$. a. Verbindung, 3,4-Derivat (?). Beim Versetzen einer Lösung von Thioxen in CS_2 mit (2 Mol.) Brom (PAAL, *B.* 18, 2253). — Grofse Nadeln (aus CS_2). Erweicht bei 47° und schmilzt bei 50°. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

b. Dibromthioxen. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Thl. Brom in 1 Thl. abgekühltes Thioxen (MESSINGER, *B.* 18, 563). Man fällt mit Wasser, kocht das gefällte Oel einige Stunden lang mit alkoholischem Kali, fällt dann mit Wasser und destillirt das gefällte Oel mit Wasser. Hierbei gehen zunächst ölige Beimengungen über. — Zolllange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 46°; Siedep.: 246—247°. Mit Acetylchlorid (+ $AlCl_3$) entsteht Bromacetylthiotolen.

3,4,2′ (?)-Tribromthioxen $C_6H_5Br_3S = CH_2Br.C_4Br_2S.CH_3$. Grofse, flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 142—144° (PAAL, *B.* 18, 2253). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

Oktobromthioxen $C_6Br_8S = C_4Br_2S(CBr_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von Thioxen mit überschüssigem Brom (MESSINGER, *B.* 18, 565). — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Verliert in höherer Temperatur Brom.

Jodthioxen $C_6H_7JS = C_4HJS(CH_3)_2$. *B.* Aus rohem Thioxen mit Jod und HgO (MESSINGER, *B.* 18, 1636). — Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig.

Nitrothioxen $C_6H_7NSO_2 = C_4H(NO_2)S(CH_3)_2$. *B.* Man leitet einen mit Thioxendampf gesättigten Luftstrom in ein Gemisch aus gleichen Volumen Eisessig und rauchender Salpetersäure (MESSINGER, *B.* 18, 1638). — Gelbes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Sulfonsäure $C_6H_8S_2O_3 = (CH_3)_2.C_4HS.SO_3H$. *B.* Durch Reduktion von Bromthioxensulfonsäure (dargestellt aus gebromtem Theerölthioxen und $H_2S_2O_7$) mit Natriumamalgam (KEISER, *B.* 29, 2563).

Amid $C_6H_9NS_2O_2 = (CH_3)_2.C_4HS.SO_2.NH_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 135° (KEISER). Aus gebromtem Theerölthioxen und $H_2S_2O_7$ entstehen mehrere Sulfonsäuren. Werden diese mit Natriumamalgam behandelt, so resultiren mehrere ***Thioxensulfonsäuren.*** Die Amide $(CH_3)_2.C_4HS.SO_2.NH_2$ derselben schmelzen bei 264° und 258° (KEISER, (*B.* 29, 2563).

6. ***3,4-Dimethylthiophen, m-Thioxen*** $\begin{matrix}CH_3.C:CH\\ CH_3.C:CH\end{matrix}>S$. *B.* Beim Destilliren von 1 Thl. des entwässerten Natriumsalzes der s-Dimethylbernsteinsäure mit 2 Thln. P_2S_3 (ZELINSKY, *B.* 21, 1836). — Flüssig. Siedep.: 144—146°; spec. Gew. = 1,0078 bei 23°/21,6°.

7. ***Thioxen*** $C_4H_2S(CH_3)_2$. *B.* Aus Jod-β-Thiotolen, CH_3J und Natrium (DEMUTH, *B.* 19, 1858). — Flüssig. Siedep.: 138—140°; spec. Gew. = 0,9777 bei 21°. Wird durch Oxydationsmittel total verbrannt.

4. Sulfide $C_7H_{10}S$.

1. ***α-Normalpropylthiophen*** $C_4H_3S.C_3H_7$. *B.* Aus 25 g α-Jodthiophen, 20 g Propylbromid und 10 g Natrium (V. MEYER, KREIS, *B.* 17, 1561). — Flüssig. Siedep.: 157,5 bis 159,5° (kor.); spec. Gew. = 0,974 bei 16°. Wird durch Oxydationsmittel stets zu α-Thiophensäure oxydirt (RUFFI, *B*, 20, 1740).

Brompropylthiophen $C_7H_9BrS = C_4H_2BrS.C_3H_7$. *B.* Aus Propylthiophen und (1 Mol.) Bromwasser (RUFFI, *B.* 20, 1741). — Flüssig. Siedep.: 189°.

Dibrompropylthiophen $C_7H_8Br_2S = C_4HBr_2S.C_3H_7$. Hellgelbes Oel. Siedep.: 248° (RUFFI). Liefert mit Brom Tetrabromthiophen.

Jodpropylthiophen $C_7H_9JS = C_4H_2JS.C_3H_7$. Flüssig. Nicht destillirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig (RUFFI, *B.* 20, 1743).

Dinitropropylthiophen $C_7H_8N_2O_4S = C_4H(NO_2)_2S.C_3H_7$. *B.* Beim Durchleiten von Luft durch Propylthiophen und dann durch rauchende Salpetersäure (RUFFI). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die alkoholische Lösung wird durch eine Spur Kali blau gefärbt; überschüssiges Kali zerstört die Färbung.

2. ***Isopropylthiophen*** $C_4H_3S.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Thiophen, gelöst in Ligroïn, Isopropylbromid und $AlCl_3$ (SCHLEICHER, *B.* 19, 673). — Flüssig. Siedep.: 153—154° (kor.); spec. Gew. = 0,9695 bei 16°. Versetzt man eine Eisessiglösung von Phenanthrenchinon mit etwas Isopropylthiophen und Vitriolöl, so entsteht eine intensiv violettrothe Färbung, die auf Zusatz von Wasser missfarbig wird und an Aether keinen Farbstoff abgiebt.

3. ***β-Isopropylthiophen*** $C_4H_3.S.C_3H_7$. *B.* Aus isopropylbernsteinsaurem Natrium und P_2S_5 (THIELE, *A.* 267, 134). — Flüssig. Siedep.: 157—158°. Mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. — $C_3H_7.C_4H_2S.HgCl$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137° (VOLHARD, *A.* 267, 183). — $C_3H_7.C_4HS(HgCl)_2$. Körnig (V.).

4. ***2,3,4-Trimethylthiophen*** $C_4HS(CH_3)_3$. *B.* Aus *αβ*-Dimethyllävulinsäure und P_2S_3 (V. MEYER, *Thiophengruppe*, S. 60). — Flüssig. Siedep.: 160—163°.

Jodtrimethylthiophen $C_7H_9JS = C_4JS(CH_3)_3$. *B.* Man trägt abwechselnd 48,5 g Jod und 21 g HgO in die Lösung von 12 g Trimethylthiophen in 24 g Ligroïn ein (ZELINSKY, *B.* 21, 1837). — Gelbes, nicht destillirbares Oel.

5. Sulfide $C_8H_{12}S$.

1. ***α-Butylthiophen*** $C_4H_3S.C_4H_9$. *B.* Aus *α*-Jodthiophen, Normalbutylbromid und Natrium (MEYER, KREIS, *B.* 17, 1561). — Flüssig. Sindep.: 181—182° (kor.); spec. Gew. = 0,957 bei 19°.

2. ***Diäthylthiophen*** $C_4H_2S(C_2H_5)_2$. *B.* Man vermischt, unter starker Abkühlung, eine ätherische Lösung von 20 g Jodäthylthiophen $C_4H_2JS.C_2H_5$ mit 20 g C_2H_5J und 6 g Natrium (MUHLERT, *B.* 19, 633). — Flüssig. Siedep.: 181° (kor.); spec. Gew. = 0,962 bei 14°.

3. ***Tetramethylthiophen*** $(CH_3)_4.C_4S$. *B.* Aus Jodtrimethylthiophen, CH_3J, Natrium (und Aether), in der Kälte (ZELINSKY, *B.* 21, 1838). — Flüssig. Siedep.: 182—184°; spec. Gew. = 0,9442 bei 21°. Giebt nicht die Indopheninreaktion.

6. *α*-Oktylthiophen $C_{12}H_{20}S = C_4H_3S.C_8H_{17}$. *B.* Aus 50 g *α*-Jodthiophen, 58 g Oktylbromid, 22 g Natrium und (das doppelte Volumen) absolutem Aether (SCHWEINITZ, *B.* 19, 644). — Flüssig. Siedep.: 257—259°; spec. Gew. = 0,8118 bei 20,5°.

Bromoktylthiophen $C_{12}H_{19}BrS$. *B.* Aus Oktylthiophen und Bromwasser (SCHWEINITZ, *B.* 19, 644). — Erstarrt bei 5° zu Blättchen. Siedep.: 285—290°. Leicht löslich in Aether.

Jodoktylthiophen $C_{12}H_{19}JS$. Aus 10 g Oktylthiophen, (1 Vol.) Ligroïn, 10 g Jod und 11 g HgO (SCHWEINITZ). — Erstarrt bei 0°. Spec. Gew. = 1,2614 bei 20°. Destillirt nicht unzersetzt. Leicht löslich in Aether.

7. 2,5-Methyloktylthiophen $C_{13}H_{22}S = CH_3.C_4H_2S.C_8H_{17}$. *B.* Aus Jodmethylthiophen (S:J:CH_3 = 1:2:5), CH_3J, Natrium und Aether (SCHWEINITZ, *B.* 19, 648). — Erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die bei 10° schmelzen. Siedep.: 270°.

Bromderivat $C_{13}H_{21}BrS$. *B.* Aus Methyloktylthiophen und Bromwasser (SCHWEINITZ). — Erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die bei 20° schmelzen.

B. Sulfide $C_nH_{2n-12}S$.

I. Phenylthiophen $C_{10}H_8S = \begin{matrix} & CH-CH \\ C_6H_5. & \ddot{C}.S.\ddot{C}H \end{matrix}$

1. ***2-(α-)Phenylthiophen.*** *B.* Bei der Destillation von 3 Thln. *β*-Benzoylpropionsäure (oder auch Benzoylisobernsteinsäure) mit 2 Thln. P_2S_5 (oder P_2S_3) (KUES, PAAL, *B.* 19, 3142). Man destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen, erwärmt das Destillat mit etwas

Natronlauge und krystallisirt es aus verdünntem Alkohol um. — Kleine Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Scheidet sich, aus anderen Lösungsmitteln, zunächst meist ölig aus. Schmelzp.: 40—41°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht wie Biphenyl. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Zerfliefst in Aether, CO_2, Ligroïn und Benzol. Giebt die Indopheninreaktion, schon in der Kälte, mit blauvioletter und dann dunkelblauer Farbe.

Dibromphenylthiophen $C_{10}H_8Br_2S$. *B.* Aus Phenylthiophen (gelöst in CS_2) und Brom (Kues, Paal). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 55—56°.

p-Bromphenyltribromthiophen $C_{10}H_4Br_4S = C_6H_4Br.C_4Br_3S$. *B.* Aus Phenylthiophen und überschüssigem Brom (Kues, Paal). — Verfilzte Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 145—146°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, etwas leichter in Eisessig, sehr leicht löslich in CS_2, Benzol und Ligroïn. Wird von verdünnter Salpetersäure bei 180° nicht angegriffen. Mit CrO_3 und Eisessig entsteht p-Brombenzoësäure.

2. *3-(β-)Phenylthiophen* $\begin{matrix}C_6H_5.CH-CH\\ \quad\quad CH.S.CH\end{matrix}$. *B.* Aus festem Diazobenzolchlorid mit Thiophen und $AlCl_3$ (Möhlau, Berger, *B.* 26, 2001). — Silberglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 56—57°; Siedep.: 254°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, zerfliefst in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

3. *Phenylthiophen. B.* Beim Hindurchleiten eines Gemenges der Dämpfe von Toluol und Schwefel durch ein glühendes, eisernes Rohr (Renard, *Bl.* [3] 3, 958). — Blättchen. Schmelzp.: 330°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Giebt mit Isatin + H_2SO_4 eine blaue, mit Phenanthrenchinon + H_2SO_4 eine grüne Färbung. Bei der Oxydation durch CrO_3 entsteht Benzoësäure.

Dibromphenylthiophen $C_6H_4Br.SC_4H_2Br$. Schmelzp.: 195° (Renard). Löst sich nur in CS_2.

Dinitrophenylthiophen $C_6H_4(NO_2).SC_4H_2(NO_2)$. Gelbes, amorphes Pulver. Schmelzpunkt: 178° (Renard).

Phenylthiophendisulfonsäure $C_{10}H_6S(SO_3H)_2$. *B.* Aus Phenylthiophen und Vitriolöl bei 50—60° (Renard). — Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich.

Phenylthiophentetrasulfonsäure $C_{10}H_4S(SO_3H)_4$. *B.* Aus Phenylthiophen und rauchender Schwefelsäure (Renard). — Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich.

2. Sulfide $C_{11}H_{10}S$.

1. *Phenylthiënylmethan* $C_6H_5.CH_2.C_4H_3S$. *B.* Beim Eingiefsen eines Gemisches aus gleichen Theilen Eisessig und Vitriolöl in ein gleiches Volumen der Lösung von 5 g Benzylalkohol und 6 g Thiophen in 100 g Eisessig (Peter, *B.* 17, 1346). Man fügt zu dem Gemisch noch Vitriolöl, bis eine Probe der Lösung durch Isatin nicht mehr gebläut wird, giefst dann in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird, nach dem Waschen, verdunstet und der Rückstand mit Wasser destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt. — Flüssig. Siedep.: 265°. Riecht nach Fruchtäther. Giebt mit Vitriolöl und Isatin eine rothe Färbung.

2. *2,4-Methylphenylthiophen* $CH_3.C_4H_2S.C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des etwas wasserhaltigen Natriumsalzes der α-Phenyllävulinsäure $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$ mit P_2S_3 oder P_2S_5 (Paal, Püschel, *B.* 20, 2559). — Grofse, perlmutterglänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 72—73°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn.

Tetrabrommethylphenylthiophen $C_{11}H_6Br_4S$. *B.* Aus Methylphenylthiophen und überschüssigem Brom (Paal, Püschel, *B.* 22, 2559). — Feine Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136—137°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, etwas schwieriger in Alkohol und Eisessig.

3. *2,5-Methylphenylthiophen* $CH_3.C_4H_2S.C_6H_5$. *B.* Bei ½stündigem Erhitzen von Acetophenonaceton mit überschüssigem Phosphorpentasulfid auf 120—130° (Paal, *B.* 18, 369). $5CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5 + P_2S_5 = 5C_{11}H_{10}S + 2H_3PO_4 + 2H_2O$. Man trägt das Produkt in mäfsig verdünnte Natronlauge ein und destillirt mit Wasserdämpfen. Die überdestillirte Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, glänzende Nadeln. Erweicht bei 49°, ist bei 51° völlig geschmolzen und siedet bei 270—272°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn, Benzol und Aceton. Wird die mit etwas Isatin versetzte Lösung in Vitriolöl erwärmt, so färbt sich die Lösung blau. Versetzt man die Lösung in Eisessig mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure und erhitzt, so färbt sich die Lösung dunkelgrün.

C. Sulfide $C_nH_{2n-20}S$.

I. Verbindungen $C_{16}H_{12}S$.

1. ***2,4-Diphenylthiophen*** $\begin{matrix} CH-C.C_6H_5 \\ C_6H_5.\dot{C}.S.\ddot{C}H \end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben 2,5-Diphenylthiophen, bei 7stündigem Erhitzen auf 240° von 50 g Zimmtsäure mit (40 g) Schwefel (BAUMANN, FROMM, *B.* 28, 891). Man destillirt das Produkt mit etwas Eisenpulver, und krystallisirt das Destillat aus Aceton um. Hierbei scheidet sich zunächst 2,5-Diphenylthiophen aus. Beim Erhitzen von Anhydrotriacetophenondisulfid (B., F.). Entsteht, neben Aethylbenzol und wenig 2,5-Diphenylthiophen, beim Erhitzen von Styrol mit Schwefel auf 230° (B., F.). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in Aceton, $CHCl_3$ und Eisessig.

2. ***2,5-Diphenylthiophen*** $\begin{matrix} CH-CH \\ C_6H_5.\ddot{C}.S.\ddot{C}.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 160—180° von 1 Thl. Diphenacyl $C_6H_5.CO.C_2H_4.CO.C_6H_5$ mit $1^1/_2$ Thln. P_2S_5 (KAPF, PAAL, *B.* 21, 3058). Entsteht, neben 2,4-Diphenylthiophen (s. d.), beim Erhitzen von Zimmtsäure mit Schwefel auf 240° (BAUMANN, FROMM, *B.* 28, 892). Entsteht, neben Aethylbenzol und 2,4 Diphenylthiophen, beim Erhitzen von Styrol mit Schwefel auf 230° (B., F.). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

2. Diphenylthiënylmethan $C_{17}H_{14}S = C_4H_3S.CH(C_6H_5)_2$.

B. Beim Uebergiefsen von überschüssigem P_2O_5 mit einem Gemisch aus 2 Thln. Benzhydrol und 1 Thl. Thiophen (LEVI, *B.* 19, 1624). $(C_6H_5)_2.CH.OH + C_4H_4S = C_{17}H_{14}S + H_2O$. Man lässt 24 Stunden lang im verschlossenen Gefäfse stehen, wäscht dann das Produkt mit Wasser und behandelt es mit Aether. Die ätherische Lösung wird über $CaCl_2$ entwässert, der Aether abdestillirt und der Rückstand fractionnirt. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 63°. Siedep.: 330—340°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroïn.

Verbindung mit Benzol $C_{17}H_{14}S + C_6H_6$. Derbe Nadeln. Schmelzp.: 48° (LEVI). Verwittert rasch an der Luft.

Tetramethyldiaminodiphenylthiënylmethan, Leukothiophengrün $C_{21}H_{24}N_2S = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_4H_3S$. *B.* Bei 6stündigem Kochen von 1 Thl. Thiophenaldehyd mit 2 Thln. Dimethylanilin und wenig Alkohol, unter allmählichem Zusatz von 3—4 Thln. $ZnCl_2$ (LEVI, *B.* 20, 514). Man setzt, nach einiger Zeit, etwas Wasser hinzu und kocht, bis durch NaOH nur noch wenig Dimethylanilin ausgefällt wird. Dann übersättigt man mit NaOH, destillirt im Dampfstrom und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung wird an der Luft schnell grün. Wird von Oxydationsmitteln in Thiophengrün $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(OH).C_4H_3S$ umgewandelt. — $C_{21}H_{24}N_2S.2HCl.PtCl_4$. — Pikrat $C_{21}H_{24}N_2S.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelblichgrüne Nädelchen. Schmelzp.: 208°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Jodmethylat $C_{21}H_{24}N_2S.2CH_3J$. Blättchen. Schmelzp. 210—212° (LEVI, *B.* 20, 515).

3. Ditolylthiophen $C_{18}H_{16}S = S\begin{matrix} \diagup C(C_6H_4.CH_3):CH \\ \diagdown C(C_6H_4.CH_3):\dot{C}H \end{matrix}$.

B. Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen, im Rohr auf 170—180°, von 1 Thl. p-Ditoluyläthan $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.CH_3$ mit 1 Thl. P_2S_5 (HOLLEMAN, *R.* 6, 74). — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Sehr wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine intensive, dunkelgrüne Färbung.

D. Sulfide $C_nH_{2n-28}S$.

I. Triphenylthiënylmethan $C_{23}H_{18}S = (C_6H_5)_3.C.C_4H_3S$.

B. Beim Kochen von Triphenylcarbinol mit Thiophen und P_2O_5 (WEISSE, *B.* 28, 1537). — Nadeln und Prismen (aus 1 Thl. Benzol + 1 Thl. Ligroïn). Schmelzp.: 237° (WEISSE, *B.* 29, 1402). Siedet bei 433—438° (kor.) unter geringer Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Chlorderivat $C_{23}H_{17}ClS = (C_6H_5)_3.C.C_4H_2ClS$. *B.* Aus Triphenylcarbinol, Chlorthiophen und P_2O_5 (WEISSE, *B.* 29, 1404). — Krystalle. Schmelzp.: 204—205°.

Bromderivat $C_{23}H_{17}BrS$. *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Brom in die heifse Lösung von Triphenylthiënylmethan in Eisessig (WEISSE, *B.* 29, 1402). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 191—192°.

Jodderivat $C_{23}H_{17}JS = (C_6H_5)_3.C.C_4H_2JS$. *B.* Aus Triphenylcarbinol, Jodthiophen und P_2O_5 (WEISSE, *B.* 29, 1404). — Krystalle. Schmelzp: 184—185°. Sublimirbar.

2. Triphenylmethylthiënylmethan $C_{24}H_{20}S = (C_6H_5)_3.C.C_4H_2(CH_3)S$. *B.* Aus Triphenylcarbinol, Methylthiophen und P_2O_5 (WEISSE, *B.* 29, 1403). — Schmelzp.: 181—182°.

3. Triphenyläthylthiënylmethan $C_{25}H_{22}S = (C_6H_5)_3.C.C_4H_2(C_2H_5)S$. *B.* Aus Triphenylcarbinol, Aethylthiophen und P_2O_5 (WEISSE, *B.* 29, 1403). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 111°.

E. Sulfid $C_nH_{2n-36}S$.

Tetraphenylthiophen, Thionessal, Thiolepiden $C_{28}H_{20}S = \begin{matrix} C_6H_5.C\ .\ C.C_6H_5 \\ C_6H_5.\ddot{C}.S.\ddot{C}.C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der trockenen Destillation von Thiobenzaldehyd (LAURENT, *A.* 52, 354), von Benzylsulfid und Benzyldisulfid (MÄRCKER, *A.* 136, 94), von Benzylidensulfid (aus $C_6H_5.CHCl_2$ und Schwefelkalium) (FLEISCHER, *A.* 140, 239). Entsteht, neben einem Körper $C_{28}H_{20}S$ (s. u.), bei mehrstündigem Erhitzen auf 250° von Stilben mit Schwefel (BAUMANN, KLETT, *B.* 24, 3311). Beim Erhitzen von α- oder β-Thiobenzaldehyd oder besser Polythiobenzaldehyd auf 240—250° (B., KL.). Entsteht, neben Stilben und wenig Tolansulfid $C_{14}H_{10}S$, bei der Destillation von 5 Thln. phenylessigsaurem Baryum mit 1 Thl. Schwefel (FORST, *A.* 178, 380). Aus (2 Mol.) Phenylessigsäure oder Desoxybenzoïn mit (1 Mol.) Schwefel bei 260° (ZIEGLER, *B.* 23, 2473). — *D.* Man destillirt Benzylsulfid und fängt das bei 360—460° Siedende getrennt auf. Es wird rektificirt und das bei 440—460° Uebergehende zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (FORST, *A.* 178, 376). — Nadeln. Schmelzpunkt: 184°. Sublimirt unverändert. Ziemlich leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwerer in Ligroïn, sehr schwer in Weingeist. Wird von kochender alkoholischer Kalilauge nicht verändert. Chromsäuremischung oxydirt zu Benzoësäure. Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Oxylepiden (FLEISCHER; DORN, *A.* 153, 352). PCl_3 erzeugt Dichlorthionessal. Rauchende Salpetersäure wirkt zunächst substituirend, dann oxydirend: man erhält einen Nitrokörper $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$ und schliefslich p-Nitrobenzoësäure (FLEISCHER). Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure $C_7H_6SO_4$.

Dichlorthionessal $C_{28}H_{18}Cl_2S$. *B.* Beim Erhitzen von Thionessal mit 2 Mol. PCl_5 (DORN, *A.* 135, 350). Daneben entsteht $C_{28}H_{19}Cl$. Man krystallisirt das Produkt wiederholt aus einer Mischung von Benzol und Alkohol um. — Körnig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 219°. So gut wie unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol. Verwandelt sich, beim Behandeln mit HCl und $KClO_3$, in Dichloroxylepiden.

Tetrachlorthionessal $C_{28}H_{16}Cl_4S$. *B.* Beim Erhitzen von Thionessal mit überschüssigem PCl_5, im Rohr, auf 150—165° (DORN). — Krystallinisch.

Tribromthionessal $C_{28}H_{17}Br_3S$. *B.* Beim Uebergiefsen von Thionessal mit Bromwasser (FLEISCHER, *A.* 144, 194). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 265—270°. Wird von kochender, alkoholischer Kalilösung nicht angegriffen.

Tetrabromthionessal $C_{28}H_{16}Br_4S$. *B.* Aus Tribromthionessal und Brom (FLEISCHER). — Völlig unlöslich in Alkohol, Aether und Petroleum.

Tetranitrothionessal $C_{28}H_{16}(NO_2)_4S$. *B.* Beim Auflösen von Thionessal in rauchender Salpetersäure (LAURENT; FLEISCHER, *A.* 144, 197). — Amorphes Pulver. Schmilzt über 250°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in viel siedendem Petroleum.

Nitroverbindung $C_{14}H_{10}(NO_2)_2O_3$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von Thionessal mit rauchender Salpetersäure (FLEISCHER). Es entstehen mehrere, anscheinend isomere, Verbindungen, die unlöslich in Soda sind und sich in Alkohol oder Aether in verschiedenem Mafse lösen.

Bromnitroderivate. *B.* Bei längerem Kochen von Tribromthionessal mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei Bromnitroderivate. Wasser fällt aus der Lösung ein schwefelgelbes Pulver $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_6$, das sich schwer in heifsem Alkohol löst und daraus kaum krystallinisch wieder ausscheidet. In der salpetersauren Flüssigkeit bleibt eine Säure $C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4O_4$ gelöst, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist und bei 180° schmilzt. Ihr Baryumsalz $C_{28}H_{13}Br_3(NO_2)_4O_4.Ba_2 + 8H_2O$ bildet kleine, gelbliche Warzen (FLEISCHER).

Sulfonsäure $C_7H_6SO_4$. *B.* Beim Auflösen von Thionessal in rauchender Schwefelsäure (FLEISCHER, *A.* 144, 202). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). Zersetzt sich beim

Erhitzen, ohne zu schmelzen. Zerfliefslich in absolutem Alkohol. — $Ba(C_7H_5SO_4)_2$. Krusten, leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 140°). Nadeln oder Blättchen, äufserst löslich in Wasser.

p-Tetramethoxythionessal, p-Tetramethoxytetraphenylthiophen $C_{32}H_{28}SO_4 = C_4[C_6H_4(OCH_3)]_4.S$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 230° von 12 g p-Dimethoxystilben $C_{14}H_{10}(OCH_3)_2$ mit (2 g) Schwefel (BAUMANN, FROMM, *B.* 28, 890). Man kocht das Produkt mit Alkohol aus. — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 217°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol und Aether.

Körper $C_{28}H_{20}S$. *B.* Entsteht, neben Tetraphenylthiophen, beim Erhitzen von Stilben mit Schwefel auf 250° (BAUMANN, KLETT, *B.* 24, 3312). — Schmelzp.: 240—250°. In Alkohol schwerer löslich als Tetraphenylthiophen.

o-Tetraoxytetraphenylthiophen, Tetraoxythionessal $C_{28}H_{20}SO_4 = \begin{array}{l}OH.C_6H_4.\\OH.C_6H_4.\end{array}\begin{array}{l}C—C.C_6H_4.OH\\\ddot{C}.S.\ddot{C}.C_6H_4.OH\end{array}$. **Tetramethyläther** $C_{32}H_{28}SO_4 = C_{28}H_{16}SO_4(CH_3)_4$. *B.* Bei kurzem Erhitzen auf 250—260° von Polythiosalicylaldehydmethyläther (K. KOPP, *B.* 25, 602). — Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich schwer in Aether.

F. Thiophenkörper $C_nH_{2n-10}S_2$.

1. Dithiënyl $C_8H_6S_2 = C_4H_3S.C_4H_3S$. 1. ***α-α-2,5-Dithiënyl.*** *B.* Man trägt 5 g Thiophen rasch in 50 g eiskalte, sehr schwach rauchende Schwefelsäure ein, giefst in Eiswasser und destillirt im Dampfstrom (TÖHL, *B.* 27, 666). Beim Erhitzen von α-Jodthiophen mit Silberpulver auf 200° (EBERHARD, *B.* 27, 2919). — Grofse, atlasglänzende Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 33° Siedep.: 260°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Beim Kochen mit verd. Chamäloonlösung entsteht α-Thiophensäure.

Chlordithiënyl $C_8H_5ClS_2$. *B.* Entsteht, als das Hauptprodukt, beim Schütteln von 40 g Chlorthiophen mit 200 g Vitriolöl (TÖHL, EBERHARD, *B.* 26, 2948). — Schmelzp.: 40—42°.

Dichlordithiënyl $C_8H_4Cl_2S_2$. *B.* Entsteht, neben Chlorthiophen und Trichlordithiënyl, beim Eintragen von 1 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 50 g Thiophen und 85 g SO_2Cl_2 (TÖHL, EBERHARD, *B.* 26, 2945). Aus Dithiënyl und Sulfurylchlorid (+ Spuren von Acetylchlorid) (EBERHARD, *B.* 28, 2386). — Grofse Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 109—110°.

Trichlordithiënyl $C_8H_3Cl_3S_2$. *B.* Siehe Dichlordithiënyl (TÖHL, EBERHARD, *B.* 26, 2946). Aus Dithiënyl und Sulfurylchlorid (+ Spuren von Acetylchlorid) (EBERHARD, *B.* 28, 2386). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Fuselöl, Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Tetrachlordithiënyl $C_8H_2Cl_4S_2$. *B.* Beim Erwärmen von Chlordithiënyl (aus Chlorthiophen und Vitriolöl) (αα-Dithiënyl, Di- oder Trichlordithiënyl) mit viel überschüssigem Sulfurylchlorid (EBERHARD, *B.* 28, 2385). — Kleine, gelblichbraune Nadeln (aus siedendem Benzol + Holzgeist). Schmelzp.: 125—125,5°. Leicht löslich in Benzol und CCl_4, schwer in Holzgeist.

Perchlordithiënyl $C_8Cl_6S_2$. *B.* Bei ½stündigem Erhitzen auf 200° von (1 Mol.) Tetrachlordithiënyl mit (etwas mehr als 2 Mol.) Sulfurylchlorid (EBERHARD, *B.* 28, 2386). — Lange, röthlichgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 185,5—186°. Leicht löslich in heifsem Benzol, sehr schwer in heifsem Alkohol.

Dibromdithiënyl $C_8H_4Br_2S_2$. *B.* Bei langsamem Eintragen von essigsaurer Bromlösung in die verd., kalte Lösung von 2,5-Dithiënyl in Eisessig (AUWERS, BREDT, *B.* 27, 1744). — Perlmutterglänzende Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 142—143°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

Tetrabromdithiënyl $C_8H_2Br_4S_2$. *B.* Aus dem Dibromderivat und Brom (AUWERS, BREDT, *B.* 27, 1745). Beim Eintragen von Brom in die warme, verd. Lösung des Dithiënyls in Eisessig (AU., BR.). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 139—140°.

Perbrom-α-Dithiënyl $C_8Br_6S_2 = C_4Br_3S.S.C_4Br_3$. *B.* Beim Erwärmen von Dithiënyl, gelöst in Eisessig, mit überschüssigem Brom (TÖHL, *B.* 27, 667). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 257°.

Chlorpentabromdithiënyl $C_8ClBr_5S_2$. *B.* Beim Erhitzen, auf dem Wasserbade, von Chlordithiënyl mit überschüssigem Brom und Eisessig (TÖHL, EBERHARD, *B.* 26, 2948).

— Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 238—240°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Dichlortetrabromdithiënyl $C_8Cl_2Br_4S_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dichlordithiënyl, gelöst in Eisessig, mit Brom (Töhl, Eberhard). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 221—222°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether.

Trichlortribromdithiënyl $C_8Cl_3Br_3S_2$. *B.* Beim Erwärmen von Trichlordithiënyl, gelöst in Eisessig, mit überschüssigem Brom (Töhl, Eberhard, *B.* 26, 2946). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 214—215°. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Tetrachlordibromdithiënyl $C_8Cl_4Br_2S_2$. *B.* Beim Erwärmen von Tetrachlordithiënyl mit Brom (Eberhard, *B.* 28, 2385). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 206,5—207,5°. Schwer löslich in Holzgeist, Alkohol und kaltem Benzol.

2. ***3,4-ββ-Dithiënyl.*** *B.* Bei mäſsigem Erhitzen von butantetracarbonsaurem Natrium mit P_2S_3 (Auwers, Bredt, *B.* 27, 1741). — Atlasglänzende, bläulich fluorescirende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Aether, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn und Eisessig.

Tetrabromdithiënyl $C_8H_2Br_4S_2$. *B.* Beim Eintragen von (9 At.) Brom in die erwärmte, essigsaure Lösung von 3,4-Dithiënyl (Auwers, Bredt, *B.* 27, 1743). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol.

Hexabromdithiënyl $C_8Br_6S_2$. *B.* Beim Uebergieſsen von Tetrabrom-3,4-Dithiënyl mit Brom (Auwers, Bredt, *B.* 27, 1743). — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol.

2. Dithiënylmethan $C_9H_8S_2 = CH_2(C_4H_3S)_2$. *B.* Beim allmählichen Vermischen einer Lösung von 2 g Methylal und 9 g rohem Thiophen in 60 g Eisessig mit 20 ccm eines Gemisches aus gleichen Theilen Vitriolöl und Eisessig (Peter, *B.* 17, 1345). $CH_2O + 2C_4H_4S = C_9H_8S_2 + H_2O$. Man gieſst das Produkt in Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Alkali gewaschen, dann verdunstet und der Rückstand mit Wasser destillirt. — Flüssig. Siedep.: 267°. Riecht nach Orangen. Beim Zusammenbringen einer Spur Dithiënylmethan mit Isatin und Vitriolöl entsteht eine rothe Färbung.

3. Dithiënyläthan $C_{10}H_{10}S_2$.

Dithiënyltrichloräthan $C_{10}H_7Cl_3S_2 = CCl_3.CH(C_4H_3S)_2$. *B.* Beim Versetzen einer abgekühlten Lösung von 10 g Chloral und 23 g rohem Thiophen in 200 g Eisessig mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Vitriolöl und Eisessig (Peter, *B.* 17, 1341). Sobald eine Probe der Lösung, auf Zusatz von etwas Isatin und Vitriolöl, nicht mehr blau wird, gieſst man das Gemisch in Wasser, schüttelt die Lösung mit Ligroïn, wäscht den Ligroïnauszug mit Soda und destillirt ihn, nach dem Entwässern. — Krystallbüschel oder Tafeln. Schmelzp.: 76°. Leicht löslich in Aether, CS_2 und Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol. Giebt an alkoholisches Kali 1 Mol. HCl ab. Wird von Brom leicht bromirt. Beim Erhitzen mit Vitriolöl und etwas Isatin entsteht eine violettrothe Färbung (empfindliche Reaktion).

Dithiënyldichloräthylen $C_{10}H_6Cl_2S_2 = CCl_2:C(C_4H_3S)_2$. *B.* Beim Kochen von Dithiënyltrichloräthan mit einer alkoholischen Lösung von Kali oder besser von KCN (Peter, *B.* 17, 1343). Man verjagt den Alkohol und destillirt den Rückstand mit Wasser. — Flüssig. Giebt mit Vitriolöl und Isatin, schon in der Kälte, eine blauviolette Färbung.

Dithiënyltribromäthan $C_{10}H_7Br_3S_2 = CBr_3.CH(C_4H_3S)_2$. *B.* Durch Behandeln eines Gemisches aus Bromal und Thiophen mit Vitriolöl (Peter, *B.* 17, 1344). — *D.* Wie bei Dithiënyltrichloräthan (s. o.). — Schmelzp.: 101—102°.

Dithiënyldibromäthylen $C_{10}H_6Br_2S_2 = CBr_2:C(C_4H_3S)_2$. *B.* Beim Kochen von Dithiënyltribromäthan mit einer alkoholischen Lösung von KCN (Peter, *B.* 17, 1344). — Flüssig. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine violettrothe Färbung.

Hexabromdithiënyltrichloräthan $C_{10}HCl_3Br_6S_2 = CCl_3.CH(C_4Br_3S)_2$. *B.* Beim Kochen von Dithiënyltrichloräthan mit überschüssigem Brom (Peter, *B.* 17, 1343). Die, nach längerem Stehen des Produktes, ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt. — Krystallpulver. Schmelzp.: 176°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, sehr schwer in kaltem Alkohol. Giebt, mit Isatin und Vitriolöl, keine Färbung.

G. Phenole und Alkohole.

1. Thiënol $C_4H_4SO = OH.C_4H_3S$.

Nitrothiënol $C_4H_3NSO_3 = OH.C_4H_2(NO_2)S$. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von salzsaurem Aminothiophen mit KNO_2 und Aufkochen der Lösung (STADLER, *B.* 18, 2319). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Nadeln. Schmelzp.: 115 bis 116°. Löslich in Wasser und Aether. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

Thiënylsulfhydrat $C_4H_4S_2 = C_4H_3S.SH$. *B.* Beim Eintragen von α-thiophensulfinsaurem Zink in ein Gemisch aus Zink und Salzsäure (A. BIEDERMANN, *B.* 19, 1616). Entsteht auch in kleiner Menge aus Bernsteinsäure und Schwefelphosphor (V. MEYER, NEURE, *B.* 20, 1756). — Gelbliches, höchst unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 166°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Oxydirt sich allmählich an der Luft. Verbindet sich mit Diazokörpern. Versetzt man Thiënylsulfhydrat mit gepulverter Diazobenzolsulfosäure und fügt wenig Wasser hinzu, so erfolgt stürmische Gasentwickelung. — $Ag.C_4H_3S_2$. Gelber Niederschlag (M., N.).

Methyläther $C_5H_6S_2 = C_4H_3S.SCH_3$. Flüssig. Siedep.: 186° (MEYER, NEURE).

Acetat $C_6H_6S_2O = C_4H_3S.S.C_2H_3O$. Flüssig. Siedep.: 230—232° (MEYER, NEURE).

Thiënyldisulfid $C_8H_6S_4 = C_4H_3S.S_2.C_4H_3S$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von Thiënylsulfhydrat in koncentrirtem, alkoholischem NH_3, an der Luft (MEYER, NEURE, *B.* 20, 1757). — Gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 55—56°.

2. Alkohole C_5H_6SO.

1. ***Thiotenol*** $S\begin{cases}C(OH):CH\\C(CH_3):CH\end{cases}$. *B.* Beim Erwärmen von 3 Thln. Lävulinsäure mit 2 Thln. P_2S_5 auf 130—140° (KUES, PAAL, *B.* 19, 555). $C_5H_8O_3 + H_2S = C_5H_6SO + 2H_2O$. Man reinigt das Produkt durch Destilliren mit Wasserdämpfen, Lösen des Destillates in Natron und Fällen mit HCl. — Unangenehm riechendes Oel. Erstarrt im Gemisch aus Aether und fester Kohlensäure. Siedet, unter starker Zersetzung, bei 200—202°. Siedet unzersetzt bei 85° bei 40 mm. Schwer löslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol und Aether. Löst sich leicht in Natronlauge und wird daraus durch Säuren (sogar CO_2) gefällt. Ziemlich unbeständig; zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien. Wird von P_2S_3 zu α-Thiotolen reducirt. Giebt mit Isatin und H_2SO_4 eine bordeauxrothe Färbung.

Acetat $C_7H_8SO_2 = C_2H_3O_2.C_5H_5S$. *B.* Aus Thiotenol und Essigsäureanhydrid (KUES, PAAL, *B.* 19, 556). — Flüssig. Siedep.: 208—212°.

2. ***β-Thiënylalkohol*** $C_4H_3S.CH_2.OH$. *B.* Beim Schütteln von 3 g β-Thiophenaldehyd mit der Lösung von 2,7 g KOH in 1,8 g H_2O (BIEDERMANN, *B.* 19, 639). Nach 12 Stunden verdünnt man mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 207° (kor.). Riecht wie Benzylalkohol. Verbindet sich mit HCl zu Thiënylchlorid $C_4H_3S.CH_2Cl$.

Thiophengrün $C_{21}H_{24}N_2SO = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(OH).C_4H_3S$. *B.* Man löst 10 Thle. Tetramethyldiaminodiphenylthiënylmethan $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_4H_3S$ in 7 Thln. Vitriolöl, unter Abkühlen, verdünnt mit dem fünffachen Volumen Wasser und trägt allmählich 10 Thle. fein geriebenen Braunstein ein. Dann erhitzt man, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus (LEVY, *B.* 20, 516). — Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$. — $3C_{21}H_{24}N_2SO + ZnCl_2 + 2H_2O$. Kupferglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit blaugrüner Farbe, die auf Zusatz von Säuren rothgelb wird. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. — $C_{21}H_{24}N_2SO.H_2SO_4$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Oxalat $2C_{21}H_{24}N_2SO + 3C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Metallglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{21}H_{24}N_2SO.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Kupferglänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

H. Säuren $C_nH_{2n-6}SO_2$ und $C_nH_{2n-8}SO_2$.

1. Thiophencarbonsäuren, Thiophensäuren $C_5H_4SO_2 = C_4H_3S.CO_2H$.

1. ***α-Säure.*** *B.* Der Aethylester entsteht: 1. Beim Eintragen von Natriumamalgam in ein Gemisch aus α-Jodthiophen (NAHNSEN, *B.* 17, 2192) oder Dijodthiophen (NAHNSEN, *B.* 18, 2304) oder Dibromthiophen (BONZ, *B.* 18, 2306) und Chlorameisensäureäthylester.

Das Baryumsalz entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Schleimsäure mit 2 Thln. BaS auf 200—210° (PAAL, TAFEL, *B.* 18, 458). Bei der Oxydation von α-Acetothiënon $C_4H_3S.CO.CH_3$ (PETER, *B.* 17, 2645; 18, 542) oder von α-Aethylthiophen (EGLI, *B.* 18, 546) mit $KMnO_4$. — *D.* Man oxydirt Propiothiënon $C_3H_5O.C_4H_3S$ (aus Thiophen, Propionylchlorid und $AlCl_3$ bereitet) (ERNST, *B.* 20, 518). — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126,5° (N., *B.* 17, 2646). Siedet fast unzersetzt bei 260° (kor.). Molek.-Verbrennungswärme = 645,4 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 43, 12). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 384; BADER, *Ph. Ch.* 6, 313. Die Dämpfe reizen zum Husten. Sublimirt in langen, platten Nadeln. 100 ccm der bei 21° gesättigten, wässrigen Lösung erfordern, zum Neutralisiren, 4,45 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge (V. MEYER, *A.* 236, 208). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser, ziemlich leicht in $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Giebt, beim Erhitzen mit Isatin und Vitriolöl, eine blaue Lösung. Beim Glühen mit Kalkhydrat erfolgt Spaltung in CO_2 und Thiophen. Wird von Natriumamalgam in Tetrahydrothiophencarbonsäure übergeführt. α-Thiophensaures Natrium, Kaninchen eingegeben, geht in den Harn als α-Thiophenursäure $C_7H_7NSO_3$ über.

Salze: NAHNSEN; V. MEYER, *A.* 236, 215. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln (N.). 100 Thle. Wasser von 18,5° lösen 18,49 Thle. des wasserfreien Salzes (M.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, glänzende Krystalle (N.). 100 Thle. Wasser von 14.5° lösen 22,19 Thle. des wasserfreien Salzes (M.). — 100 Thle. Wasser lösen: bei 15° 14,03 Thle. des wasserfreien Zinksalzes; bei 18,5° 0,491 Thle. des wasserfreien Bleisalzes und bei 11° 0,195 Thle. des wasserfreien, in Blättchen krystallisirenden Silbersalzes (M.).

Aethylester $C_7H_8SO_2 = C_5H_3SO_2.C_2H_5$. Flüssig, riecht wie Aethylbenzoat. Siedep.: 218° (kor.); spec. Gew. = 1,1155 bei 29° (NAHNSEN, *B.* 17, 2195).

Amid. Krystallpulver (aus Aether). Schmelzp.: 174° (MEYER, *A.* 236, 210). Nicht sehr leicht löslich in kochendem Aether.

Anilid $C_{11}H_9NSO = C_4H_3S.CO.NH.C_6H_5$. *B.* Aus Thiophen, Phenylcarbonimid und $AlCl_3$ (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* 18, 2340). — Blättchen. Schmelzp.: 140°.

Thiophenphenylcarbamid $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CO.NH.CO.C_4H_3S$. *B.* Aus dem Amid und Phenylcarbonimid (M., *A.* 236, 210). — Lange, atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 206°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

α-Thiophenursäure $C_7H_7NSO_3 = C_4H_3S.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *B.* Findet sich im Harn von Kaninchen, denen α-thiophensaures Natrium subcutan injicirt wurde (JAFFÉ, LEVY, *B.* 21, 3458). Ebenso aus α-Thiophenaldehyd oder α-thiënylakrylsaurem Natrium (COHN, *H.* 17, 281). — Dünne Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 171—172°. Sehr schwer löslich in Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wird durch Kochen mit Barytwasser glatt in Glycin und α-Thiophensäure zerlegt. — $Ca.\bar{A}_2 + 5(?)H_2O$. Blättchen oder Nadeln, äufserst leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Thiophenursaurer Harnstoff $C_7H_7NSO_3.CH_4N_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 136° (COHN).

Nitril $C_5H_3NS = C_4H_3S.CN$. *B.* Beim Behandeln von α-Thiophenaldoximacetat oder α-Thiënylglyoxylsäureoximacetat mit Soda (HANTZSCH, *B.* 24, 49). Beim Kochen von Thiënylglyoxylsäure mit einer konc. Lösung von überschüssigem $NH_3O.HCl$ (DOUGLAS, *B.* 25, 1311). — Oel. Siedep.: 192°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Thiopheniminoäthyläther $C_7H_9NSO = C_4H_3S.C(:NH)O.C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von trocknem HCl-Gas in eine alkoholische Lösung von Thiophennitril (DOUGLAS, *B.* 25, 1312). — Oel. Beim Erwärmen mit $NH_3O.HCl$ entsteht Thiophenoximinoäthyläther $C_4H_3S.C(:N.OH).OC_2H_5$. — $C_7H_9NSO.HCl$. Krystalle.

Amidoxim $C_5H_6N_2SO = C_4H_3S.C(NH_2):N.OH$. *B.* Aus dem Nitril und NH_3O (MEYER, *A.* 236, 213). — Lange Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 91—92°.

Thiophenoximinoäthyläther, Aethylthiophenhydroximsäure $C_7H_9NSO_2 = C_4H_3S.C(:N.OH).OC_2H_5$. *B.* Bei $1^1/_2$stündigem Erwärmen von Thiopheniminoäthyläther mit ($1^1/_2$ Thln.) $NH_3O.HCl$ und verd. Alkohol (DOUGLAS, *B.* 25, 1312). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 67°.

2. ***β-Säure.*** *B.* Bei der Oxydation von β-Thiotolen (aus Brenzweinsäure und P_2S_5) (MUHLERT, *B.* 18, 3003) oder von β-Aethylthiophen (DAMSKY, *B.* 19, 3284) mit $KMnO_4$. — *D.* Man vermischt je 1 g β-Thiotolen mit einer Lösung von 3,3 g $KMnO_4$ und 6,7 g NaOH in 333 g Wasser, lässt einen Tag stehen, säuert dann mit verdünnter H_2SO_4 an, filtrirt und destillirt das Filtrat im Dampfstrome (DAMSKY). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 136°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Elektr. Leitfähigkeit: LOVÉN, *Ph. Ch.* 19, 458. 10 ccm der bei 15—18° gesättigten, wässrigen Lösung erfordern zur

Sättigung 3,46 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge. Giebt mit Isatin und Vitriolöl die Indopheninreaktion. — $Ca.\bar{A}_2 + xH_2O$. Hält, nach dem Trocknen über $CaCl_2$, $^1/_2 H_2O$ (M.). 100 Thle. Wasser lösen bei 14,5° 7,92 Thle. des wasserfreien Salzes (D.). — 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 11,54 Thle. des wasserfreien Baryumsalzes (D.). — $Ag.\bar{A}$. Glänzende, breite Nadeln und Blätter (M.). Schwer löslich in Wasser.

Amid. Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 177,5—178° (Damsky, *B.* 19, 3285). Sehr schwer löslich in Aether.

Thiophenphenylcarbamid $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CO.NH.CO.C_4H_3S$. Nadeln. Schmelzp.: 206° (Damsky). Schwer löslich in Alkohol.

3. *α + β-Säure.* Bei der Destillation eines Gemenges von α- und β-thiophensulfonsaurem Kalium mit KCN oder mit gelbem Blutlaugensalz (V. Meyer, Kreis, *B.* 16, 2173; Peter, *B.* 18, 543) resultirt ein Nitril, das, beim Verseifen mit alkoholischem Kali, eine Verbindung von α- und β-Thiophensäure liefert, welche, durch Krystallisation, nicht wieder in ihre Bestandtheile getrennt werden kann. Dieselbe Verbindung erhält man durch Oxydation eines Gemenges von (2 Thln.) α- und (3 Thln.) β-Thiotolen $C_4H_3S.CH_3$ durch $KMnO_4$ (Egli, *B.* 18, 548; Meyer, *A.* 236, 221). Auch durch langsames Auskrystallisiren, über H_2SO_4, einer wässrigen Lösung von α- und β-Thiophensäure erhält man das Additionsprodukt (Meyer, *B.* 19, 2891). — Erweicht gegen 115° und schmilzt bei 117—118°; Siedep.: 258° (kor.). Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 384. 10 ccm der bei 17° gesättigten, wässrigen Lösung erfordern zur Neutralisation 5,8 ccm $^1/_{10}$-Normalnatronlauge (M., *A.* 236, 208). — Die Salze haben dieselbe Zusammensetzung und genau die gleiche Löslichkeit in Wasser, wie die entsprechenden Salze der α-Säure (Meyer).

Das **Chlorid** C_5H_3SOCl ist flüssig und siedet bei 206° (kor.) (Peter, *B.* 18, 543).

Das **Amid** $C_5H_3SO.NH_2$ gleicht im Ansehen, Schmelzpunkt und Löslichkeit ganz jenem der α-Säure (Peter; Meyer, *A.* 236, 210). Ebenso verhalten sich der Thiophenphenylharnstoff $NH(C_6H_5).CO.NH.CO.C_4H_3S$ und die Amidoxime $C_4H_3S.C(NH_2):N.OH$ (M.).

Chlorthiophensäure $C_5H_3ClSO_2 = C_4H_2ClS.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 3 g Chloracetothiënon $CH_3.CO.C_4H_2ClS$ mit 8 g $KMnO_4$, 12 g NaOH und 30 g H_2O (Gattermann, Römer, *B.* 19, 694). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 140°. Sublimirbar. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

Bromthiophensäure $C_5H_3BrSO_2 = C_4H_2BrS.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Bromacetothiënon $CH_3.CO.C_4H_2BrS$ durch eine alkalische Chamäleonlösung (Gattermann, Römer, *B.* 19, 690). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139,5°. Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in heißem, leicht in Alkohol und Aether.

Dibrom-α-Thiophensäure $C_5H_2Br_2SO_2$. *B.* Beim Behandeln von α-Thiophensäure mit überschüssigem Brom (Peter, *B.* 18, 543; Bonz, *B.* 18, 548, 2308). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 221—222°. Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt, beim Erwärmen mit Vitriolöl und Isatin, eine schmutziggrüne Färbung, die rasch in Braun übergeht.

Salze: Bonz, *B.* 18, 2310. — $K.\bar{A}$ (bei 130°). Undeutlich krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird.

Methylester $C_6H_4Br_2SO_2 = C_5HBr_2SO_2.CH_3$. *D.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (Bonz, *B.* 18, 2313). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80°.

Chlorid $C_5HBr_2SOCl = C_4HBr_2S.COCl$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 35,5°; Siedep.: 250—270° (Bonz).

Amid $C_5H_3Br_2NSO = C_4HBr_2S.CO.NH_2$. Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 165,5—167°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Jodthiophensäure $C_5H_3JSO_2 = C_4H_2JS.CO_2H$. *B.* Aus 11 g Jodacetothiënon, 22 g $KMnO_4$, 40 g NaOH und 1 l Wasser (Gattermann, Römer, *B.* 19, 693). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 131°. Sublimirt in Tafeln. — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrothiophensäure $C_5H_3NSO_4 = C_4H_2(NO_2)S.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von α-Thiophensäure mit konc. Salpetersäure (Römer, *B.* 20, 116). Man fällt die Lösung mit Wasser, schüttelt das Ganze mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und kocht den Rückstand wiederholt mit, zur völligen Lösung unzureichenden Mengen, Wasser aus. — Lange Nadeln; Schmelzp.: 145—146°. Bleiben die langen Nadeln einige Zeit unter

Wasser stehen, so gehen sie in derbe Krystalle über, die bei 125° schmelzen. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wandeln sich diese derben Krystalle gröfstentheils oder auch ganz in die Nadeln um. Löst sich leicht in Alkohol; versetzt man die Lösung mit einer Spur Natronlauge, so färbt sie sich fuchsinroth; durch überschüssiges Natron verschwindet die Färbung. — Ag.Ā. Kleine Nadeln.

Der **Aethylester** bildet kleine Nadeln, die bei 70—71° schmelzen.

α-**Tetrahydrothiophencarbonsäure** $C_5H_8SO_2 = C_4H_7S.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen einer alkalischen Lösung von *α*-Thiophencarbonsäure mit Natriumamalgam (Ernst, *B.* 20, 518). Man säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Grofse, tafelförmige Blätter (aus kaltem Wasser). Schmelzp.: 51°. Destillirt nicht unzersetzt; mit Wasserdämpfen flüchtig. Molek.-Verbrennungswärme 753,3 Cal. (Stohmann, Kleber, *J. pr.* [2] 43, 12). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether. Riecht unangenehm. Reducirt, bei Siedehitze, ammoniakalische Silberlösung. Entwickelt CO beim Erwärmen mit Vitriolöl. Giebt, mit Isatin und Schwefelsäure, die Indopheninreaktion. — Ca.$\bar{A}_2$ + 3 H_2O. Krystallinisch. — Ag.Ā. Harziger Niederschlag, der sich allmählich in kleine, glänzende Krystallkörner umwandelt.

Methylester $C_6H_{10}SO_2 = C_5H_7SO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 206° (Ernst).

Aethylester $C_7H_{12}SO_2 = C_5H_7SO_2.C_2H_5$. Flüssig (Ernst).

2. Säuren $C_6H_6SO_2$.

1. ***2,5-Methylthiophenmethylsäure, oo-Thiotolensäure*** $CH_3.C_4H_2S.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von Thioxen (aus Acetonylaceton) mit alkalischer Chamäleonlösung (Paal, *B.* 18, 2253). Der Aethylester entsteht aus 15 g Jodthiotolen (bereitet durch Jodiren von Thiotolen — dargestellt aus Jodthiophen und CH_3J —), 9 g Chlorameisensäureäthylester und 450 g Natriumamalgam (von 1 %). Man kocht 36 Stunden lang, destillirt dann mit Wasser, schüttelt das Destillat mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und verseift den Rückstand durch alkoholisches Kali (Levi, *B.* 19, 656). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 137° (L.); 142° (P.). Sublimirt in langen Nadeln. Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Giebt mit Isatin und H_2SO_4 keine Färbung. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu 2,5-Thiophendicarbonsäure oxydirt. — Ca.$\bar{A}_2$ + $3^1/_4 H_2O$. Blättchen. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag.

2. ***2-Methylthiophenmethylsäure(3), (v-)o-Thiotolensäure*** $CH_3.C_4H_2S.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus Jodthiotolen (bereitet durch Jodiren von Thiotolen — aus Brenzweinsäure dargestellt —), Chlorameisensäureäthylester und Natriumamalgam (Levi, *B.* 19, 657). Entsteht, neben Thiophendicarbonsäure (Gerlach, *A.* 267, 155), bei der Oxydation von *β*-Methylacetothiënon $CH_3.CO.C_4H_2S.CH_3$ mit einer alkalischen Lösung von $KMnO_4$ (Demuth, *B.* 19, 681). Siehe das Amid dieser Säure (Zelinsky, *A.* 244, 59). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 144°; 140° (G.). Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Giebt mit $KMnO_4$ keine Thiophendicarbonsäure. — Ca.$\bar{A}_2$ + $3^3/_4 H_2O$ (L.) oder 4 H_2O (D.). Blättchen. — Ba.$\bar{A}_2$ + 5 H_2O. Kleine Blättchen. — Pb.$\bar{A}_2$. Käsiger Niederschlag. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag. Glasglänzende Krystalle (aus Wasser).

Chlorid $C_6H_5SOCl = CH_3.C_4H_2S.COCl$. Flüssig. Siedep.: 218—220° (Levi).

Amid $C_6H_7NSO = CH_3.C_4H_2S.CO.NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 5 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 3 g *β*-Thiotolen, 10 g CS_2 und 5 g $Cl.CO.NH_2$ (Zelinsky, *A.* 244, 58). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.. 122—123° (Levi); 119° (Z.).

3. ***Methylthiophencarbonsäure*** $CH_3.C_4H_2S.CO_2H$. *B.* Entsteht, neben m-Thiophendicarbonsäure, bei 2—3tägigem Stehen von je 1 g 2,4-Thioxen $C_4H_2S(CH_3)_2$ mit 12 g NaOH, 5,7 g $KMnO_4$ und 800 g Wasser (Zelinsky, *B.* 20, 2021). Man trennt beide Säuren durch Destillation mit Wasserdampf, wobei sich nur die Monocarbonsäure verflüchtigt — Dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118—119°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Aether. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2^1/_2 H_2O$. Blättchen. — Ag.Ā.

4. ***Thiënylessigsäure*** $C_4H_3S.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Thiënylglykolsäure $C_6H_6SO_3$ mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (Ernst, *B.* 19, 3281). — Krystalle. Schmelzp.: 76°. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. — Ba.$\bar{A}_2$ (bei 130°). Krystalle. — Ag.Ā. Niederschlag.

Aminothiënylessigsäure $C_6H_7NSO_2 = C_4H_3S.CH(NH_2).CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von Isonitrosothiënylessigsäure mit Zinn und HCl (Bradley, *B.* 19, 2122). — Blättchen oder Körnchen. Zersetzt sich bei 235—240°, ohne zu schmelzen. — $Cu(C_6H_6NSO_2)_2$ + H_2O. Hellblaue Blättchen. — $C_6H_7NSO_2.HCl$. Wird aus der koncentrirten, wässrigen Lösung, durch Alkohol, in Blättchen gefällt.

3. Säuren $C_7H_8SO_2$.

1. ***2-Aethylthiophensäure*** $C_2H_5.C_4H_2S.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht aus 27 g Jodäthylthiophen, 13 g Chlorameisensäureäthylester und 800 g einprocentigem Natriumamalgam (SCHLEICHER, *B.* 18, 3018). — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 71°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu Thiophendicarbonsäure oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Seideglänzende Nadeln. — Ag.A. Käsiger Niederschlag.

2. ***2,4-Dimethylthiophenmethylsäure(5), m-Thioxencarbonsäure*** $(CH_3)_2.C_4HS.CO_2H$. *B.* Siehe das Amid (ZELINSKY, *A.* 244, 59). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 171—172° (Z.); 163—164° (KITT, *B.* 28, 1811). — Ag.Ā.

Amid $C_7H_9NSO = C_6H_7S.CO.NH_2$. *B.* Aus 2,4-Thioxen, $NH_2.COCl$ und $AlCl_3$ (ZELINSKY, *A.* 244, 59). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 115—116° (Z.); 119—120° (K.).

3. ***2,5-Dimethylthiophenmethylsäure(3), p-Thioxencarbonsäure*** $(CH_3)_2.C_4HS.CO_2H$. *B.* Das Amid entsteht bei allmählichem Eintragen von 5 g $AlCl_3$ in ein Gemenge aus 4 g 2,5-Thioxen, 4 g $NH_2.CO.Cl$ und 60 g CS_2 (KITT, *B.* 28, 1811). Man verseift das Amid (0,6 g), nach 24 Stunden, durch 3tägiges Kochen mit (50 g) alkoholischer Kalilauge. — Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 117—118°. Bromwasser erzeugt Brom-p-Thioxencarbonsäure.

Amid $C_7H_9NSO = C_7H_7SO.NH_2$. Glänzende Schüppchen (aus Benzol). Schmelzp.: 133—134°.

4-Brom-p-2,5-Thioxencarbonsäure(3) $C_7H_7BrSO_2 = CH_3.C\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}CBr.C.CO_2H \\ S \quad >C.CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus p-Thioxencarbonsäure und Bromwasser (KITT, *B.* 28, 1813). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 188—189°.

4. Säuren $C_8H_{10}SO_2$.

1. ***Propylthiophensäure*** $CH_3.CH_2.CH_2.C_4H_2S.CO_2H$. *B.* Der Aethylester entsteht bei mehrtägigem Erhitzen von 20 g Jodpropylthiophen mit 10 g Chlorameisensäureäthylester und 500 g Natriumamalgam (von 1 %) (RUFFI, *B.* 20, 1743). — Lamellen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 57°.

2. ***2,3,4-Trimethylthiophencarbonsäure*** $(CH_3)_3.C_4S.CO_2H$. *B.* Siehe das Amid (ZELINSKY, *A.* 244, 60). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 207—208°.

Amid $C_8H_{11}NSO = C_7H_9S.CO.NH_2$. *B.* Aus 2,3,4-Trimethylthiophen, $NH_2.COCl$ und $AlCl_3$ (ZELINSKY, *A.* 244, 60). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 146—147°.

5. Thiënylakrylsäure $C_7H_6SO_2 = C_4H_3S.CH:CH.CO_2H$. *B.* Bei 7stündigem, gelindem Sieden von 3 Thln. Thiophenaldehyd mit 10 Thln. Essigsäurealdehyd und 4 Thln. Natriumacetat (A. BIEDERMANN, *B.* 19, 1855). Man löst das Produkt in Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Dann säuert man mit HCl an und schüttelt wieder mit Aether aus. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 138°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem, leicht löslich in Alkohol u. s. w. — Ag.Ā. Niederschlag.

I. Säuren $C_nH_{2n-6}SO_3$ bis $C_nH_{2n-8}SO_3$.

1. Thiënylglykolsäure $C_6H_6SO_3 = C_4H_3S.CH(OH).CO_2H$. Beim Behandeln von Thiënylglyoxylsäure (s. u.) mit Natriumamalgam (ERNST, *B.* 19, 3281). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Wasser. Liefert, beim Kocken mit Braunstein, etwas Thiophenaldehyd. Wird von HJ zu Thiënylessigsäure reducirt. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 130°). Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Niederschlag.

2. α-Thiënylglyoxylsäure $C_6H_4SO_3 + H_2O = C_4H_3S.CO.CO_2H + H_2O$. *B.* Bei einstündigem Schütteln von 12 g Acetothiënon $C_4H_3S.CO.CH_3$ mit der Lösung von 50 g $KMnO_4$ und 12 g NaOH in 4 l Wasser (PETER, *B.* 18, 537; BIEDERMANN, *B.* 19, 637). Man schüttelt die filtrirte, alkalische Lösung mit Aether aus, säuert dann mit verdünnter H_2SO_4 an und schüttelt wieder mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Wasser vertheilt und mit $^9/_{10}$ der zum Sättigen erforderlichen Menge Soda erwärmt. Hierbei bleibt beigemengte Thiophensäure unverbunden und kann durch Schütteln mit Aether entfernt werden. Den Rückstand säuert man an und schüttelt mit

Aether aus (BRADLEY, *B.* 19, 2116). Entsteht auch bei der Oxydation von β-Aethylthiophen mit $KMnO_4$ (EGLI, *B.* 18, 545). — Krystalle. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 58—59°; über H_2SO_4 verliert die Säure das Krystallwasser und schmilzt dann bei 91,5° (BRADLEY). Elektrisches Leitungsvermögen: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 16. Sehr leicht löslich in Wasser; wird der wässrigen Lösung, durch Aether, entzogen. Zerfällt in der Hitze in CO_2 und α-Thiophenaldehyd. Beim Kochen mit überschüssigem $NH_3O.HCl$ entsteht Thiophennitril. Versetzt man eine Lösung der Thiënylglyoxylsäure in Eisessig mit einem Tropfen Steinkohlentheerbenzol und dann langsam mit Vitriolöl, so tritt eine grüne Färbung ein, die violett und schliefslich tiefblau wird. Beim Erhitzen der Säure mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ entsteht eine grüne Masse.

Salze: BRADLEY. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr dünne, feine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr feine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse Prismen. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grüngelbe Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Amorpher Niederschlag.

Methylester $C_7H_6SO_3 = C_6H_3SO_3.CH_3$. Schmelzp.: 28,5° (BRADLEY).

Aethylester $C_8H_8SO_3 = C_6H_3SO_3.C_2H_5$. Bleibt bei —20° flüssig. Siedet bei 264 bis 265° unter theilweiser Zersetzung (BR.).

Amid $C_6H_5NSO_2 = C_4H_3S.CO.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 88° (BRADLEY, *B.* 19, 2119). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

α-Thiënylglyoxylsäure-β-Oxim, Thiënyl-Syn-Ketoximcarbonsäure, α-Isonitrosothiënylessigsäure $C_6H_5NSO_3 = \begin{matrix} C_4H_3S.C.CO_2H \\ N.OH \end{matrix}$. *B.* Aus α-Thiënylglyoxylsäure und Hydroxylamin (PETER, *B.* 18, 539). — *D.* Man versetzt die Lösung von 5 g Thiënylglyoxylsäure in 50 g Wasser mit der wässrigen Lösung von 5 g $NH_3O.HCl$, löst das gefällte Oel in möglichst wenig Alkohol, lässt 2—3 Stunden stehen und schüttelt dann mit Aether aus (BRADLEY, *B.* 19, 2120). — Feine Nadeln. Schmilzt, unter theilweiser Zersetzung, bei 145—146°. Elektr. Leitungsvermögen: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 15. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich, auf Zusatz von Phenol, grün und dann tiefblau. Wird durch Kochen mit reinem Wasser oder Soda nicht verändert. Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin erfolgt glatte Spaltung in α-Thiophennitril und CO_2 (HANTZSCH, *B.* 24, 48).

Salze: BRADLEY. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Sehr feine Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Methylester $C_7H_7NSO_3 = C_4H_3S.C(N.OH).CO_2.CH_3$. *B.* Aus der Säure $C_6H_5NSO_3$ mit Holzgeist und HCl (BRADLEY, *B.* 19, 2121). — Lange Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Erweicht gegen 97° und ist bei 104—105° flussig.

Dimethylderivat $C_8H_9NSO_3 = C_4H_3S.C(N.OCH_3).CO_2.CH_3$. *B.* Aus dem Methylester mit Natriumäthylat und CH_3J (BRADLEY). — Flüssig. Nicht destillirbar.

Aethylester $C_8H_9NSO_3 = C_4H_3S.C(N.OH).CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 122—123° (BRADLEY). Löst sich in Natronlauge, aber nicht in Soda.

Acetat $C_8H_7NSO_4 = C_4H_3S.C(NO.C_2H_3O).CO_2H$. *B.* Aus Thiënylglyoxylsäure-β-Oxim mit Acetylchlorid (HANTZSCH, *B.* 24, 49). — Kleine Prismen. Schmilzt, unter Aufschäumen, bei 85—87°. Zerfällt sehr leicht (durch Alkohol, Soda, Eisessig) in Essigsäure, CO_2 und α-Thiophennitril.

Phenylhydrazinderivat $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = C_4H_3S.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H$. *B.* Aus Thiënylglyoxylsäure und salzsaurem Phenylhydrazin (BRADLEY, *B.* 19, 2119). — Gelbe Nädelchen. Schmilzt, unter Abspaltung, von CO_2 bei 164—165°.

Nitrothiënylglyoxylsäure $C_6H_3NSO_5 = C_4H_2(NO_2)S.CO.CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von α-Mononitroacetothiënon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf dem Wasserbade (PETER, *B.* 18, 541). Man neutralisirt mit NH_3, filtrirt, säuert das Filtrat an und schüttelt es mit Aether aus. — Krystallinisch. Erweicht bei 78° und schmilzt bei 92°. Giebt mit rohem Benzol und Vitriolöl eine violettrothe Färbung.

3. Methylthiënylglyoxylsäure $C_7H_6SO_3 = CH_3.C_4H_2S.CO.CO_2H$.

1. ***2,5-, αα-Säure.*** *B.* Bei der Oxydation des α-Ketons $CH_3.CO.C_4H_2S.CH_3$ durch alkalische Chamäleonlösung (RUFFI, *B.* 20, 1747). — Schmelzp.: 80°. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende Nädelchen. — $Ba.\bar{A}_2 + {}^1/_4 H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

2. ***αβ-Säure.*** *B.* Bei der Oxydation des β-Ketons $CH_3.CO.C_4H_2S.CH_3$ durch alkalische Chamäleonlösung (RUFFI, *B.* 20, 1748). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:

142°. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Liefert, beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$, Thiophengrün.

Oxim $C_7H_7NSO_3 = CH_3.C_4H_2S.C(N.OH).CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 104° (RUFFI).

Phenylhydrazinderivat $C_{13}H_{12}N_2SO_2 = CH_3.C_4H_2S.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H$. Schmelzp.: 141° (RUFFI).

4. 2,5-Dimethylthiënylglyoxylsäure(3) $C_8H_8SO_3 = (CH_3)_2.C_4HS.CO.CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des Ketons $(CH_3)_2.C_4HS.CO.CH_3$ (aus 2,5-Dimethylthiophen dargestellt) durch alkalische Chamäleonlösung (RUFFI, *B.* 20, 1750). — Allmählich erstarrendes Oel. Liefert, beim Erhitzen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$, Thiophengrün. — Ag.Ā.

5. Säuren $C_9H_{10}SO_3$.

1. ***Phenylthiënylglyoxylsäure*** $C_3H_7.C_4H_2S.CO.CO_2H$. *B.* Bei mehrstündigem Schütteln von 8 g Acetopropylthiënon $CH_3.CO.C_4H_2S.C_3H_7$ mit der Lösung von 15 g $KMnO_4$ und 6 g KOH in 2 l Wasser (RUFFI, *B.* 20, 1745). — Allmählich erstarrendes Oel. — Ag.Ā.

2. ***β-Isopropylthiënylglyoxylsäure*** $(CH_3)_2.CH.C_4H_2S.CO.CO_2H$. *B.* Aus (1 g) β-Isopropylpropiothiënon mit (12 g) KOH, gelöst in (300 g) Wasser, und (4,5 g) $KMnO_4$ (THIELE, *A.* 267, 137). — Oel. — $Pb(C_9H_9SO_3)_2$. Niederschlag. Löslich in heifsem Alkohol. — Ag.Ā. Niederschlag.

K. Säuren $C_nH_{2n-8}SO_4$.

I. Thiophendicarbonsäure $C_6H_4SO_4 = C_4H_2S(CO_2H)_2$.

1. ***2,3-Thiophendicarbonsäure.*** *B.* Beim Behandeln von 2,3-Thioxen mit $KMnO_4$ (GRÜNEWALD, *B.* 20, 2587). Entsteht, neben 2,3-Thiotolensäure, beim Versetzen einer Lösung von (25 g) Aceto-β-Methylthiophen und (200 g) NaOH in (2000 g) Wasser mit (137 g) festem $KMnO_4$, ohne zu kühlen (GERLACH, *A.* 267, 155). Man übersättigt die eingeengte Lösung mit HCl und kocht je 5 g der ausgeschiedenen und getrockneten Säure mit 180 ccm $^1/_{10}$ norm. Natronlauge. Aether entzieht der erkalteten Lösung nur Thiotolensäure. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 270° (GERLACH). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Aether. Verhält sich gegen Resorcin wie Phtalsäure. — $Na.C_6H_3SO_4 + 3H_2O$. Krystalle. — $Ba.C_6H_2SO_4$. Glasglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pb.Ā. Flockiger Niederschlag. — Ag_2.Ā. Flockiger Niederschlag; dünne Nadeln (aus Wasser).

Dimethylester $C_8H_8SO_4 = C_6H_2SO_4(CH_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 59,5° (GRÜNWALD, *B.* 20, 2587). Krystallisirt, aus Aether, in kleinen Krystallen, die bei 39° schmelzen (GERLACH).

Bromthiophendicarbonsäure $C_6H_3BrSO_4 = C_4HBr(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation einer Lösung von (18 g) Acetobrom-β-Methylthiënon und (150 g) NaOH in (1000 g) Wasser mit (70 g) krystall. $KMnO_4$ (GERLACH, *A.* 267, 164). — Mikroskopische Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 240°. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Pb.C_4HBrSO_4$. Niederschlag. — Ag_2.Ā. Käsiger Niederschlag.

2. ***2,4-Thiophendicarbonsäure.*** *B.* Bei der Oxydation von 2,4-Thioxen mit alkalischer Chamäleonlösung (ZELINSKY, *B.* 20, 2021). — *D.* Siehe Methylthiophencarbonsäure. — Schmilzt nicht bei 200°; zersetzt sich bei 280° und sublimirt theilweise. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — Ag_2.Ā. Käsiger Niederschlag.

Dimethylester $C_8H_8SO_4 = C_6H_2SO_4(CH_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 120—121° (ZELINTKY).

Diäthylester $C_{10}H_{12}SO_4 = C_6H_2SO_4(C_2H_5)_2$. Oel, das bei langem Stehen über H_2SO_4, krystallisirt und dann bei 35—36° schmilzt (Z.).

3. ***2,5-oo-Thiophendicarbonsäure.*** *B.* Beim Erwärmen von 2,5-Thioxen mit einer alkalischen Chamäleonlösung (MESSINGER, *B.* 18, 567). Das Nitril entsteht beim Schmelzen von α-thiophendisulfonsaurem Kalium mit KCN (JAEKEL, *B.* 19, 190). Der Diäthylester entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch aus Dibromthiophen und Chlorameisensäureäthylester (BONZ, *B.* 18, 2307). Bei der Oxydation von Aethylthiophensäure $C_2H_5.C_4H_2S.CO_2H$, von Acetoäthylthiënon $C_2H_5.C_4H_2S.CO.CH_3$ (SCHLEICHER, *B.* 18, 3020), Methylacetothiënon $CH_3.C_4H_2S.CO.CH_3$ (DEMUTH, *B.* 18, 3026) oder von β-Thiotolensäure $CH_3.C_4H_2S.CO_2H$ (LEVI, *B.* 19, 656) mit $KMnO_4$. Das Nitril oder der Ester der Säure werden durch Alkali verseift, die alkalische Lösung angesäuert

und mit Aether ausgeschüttelt. Etwa beigemengte Thiophenmonocarbonsäure entfernt man durch Erhitzen der Säure, im Luftstrome, auf 150°. — Undeutliches Krystallpulver. Schmilzt nicht bei 300°, sublimirt aber theilweise. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Aether.

Salze: JAEKEL. — $Ca.C_6H_2SO_4 + 3H_2O$. Gleicht dem Baryumsalze. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Undeutlich krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Dimethylester $C_8H_8SO_4 = C_6H_2SO_4(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (MESSINGER, *B.* 18, 567; JAEKEL, *B.* 19, 192). — Monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145—145,5° (DEMUTH, *B.* 18, 3026).

Diäthylester $C_{10}H_{12}SO_4 = C_6H_2SO_4(C_2H_5)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 46—47° (JAEKEL); 50—51° (SCHLEICHER, *B.* 18, 3023).

Nitril $C_6H_2SN_2 = C_4H_2S(CN)_2$. Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 92—92,5° (JAEKEL, *B.* 19, 190). Wird durch heifses Wasser zersetzt.

Tetrahydrothiophendicarbonsäure $C_6H_8SO_4 = \begin{matrix} CH_2.CH(CO_2H) \\ \dot{C}H_2.CH(CO_2H) \end{matrix}\!\!>\!S$. *B.* Bei zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade der Lösung von 1 Thl. 2,5-Thiophendicarbonsäure in 0,5 Thln. NaOH und wenig Wasser mit 15 Thln. Natriumamalgam (von 4 %) (ERNST, *B.* 19, 3275). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, neutralisirt dann genau mit HNO_3, fällt mit $AgNO_3$ und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Tafeln. Schmelzpunkt: 162°. Leicht löslich in Wasser, weniger in Aether. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung. Entwickelt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, 1 Mol. CO. — $Ba.C_6H_6SO_4$. Kleine, glänzende Schuppen. — $Ag_2.\bar{A}$. Pulver.

Dimethylester $C_8H_{12}SO_4 = C_6H_6SO_4(CH_3)_2$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und Salzsäuregas oder aus dem Silbersalz und CH_3J (ERNST). — Oel. Siedet nicht unzersetzt.

2. Oktylthiophendicarbonsäure $C_{14}H_{20}SO_4 = C_8H_{17}.C_4HS(CO_2H)_2$. *B.* Bei 12stündigem Stehen von 15 g Oktyldiacetothiënon $C_8H_{17}.C_4HS(CO.CH_3)_2$ mit 40 g $KMnO_4$ (in zweiprocentiger Lösung) und 40 g KOH (SCHWEINITZ, *B.* 19, 646). Die filtrirte Lösung wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei 185° unter theilweiser Schwärzung. Beinahe unlöslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_{14}H_{18}SO_4 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Cu.\bar{A} + 2^1/_2 H_2O$. Hellgrüner, krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.\bar{A} + 3H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

L. Säure $C_nH_{2n-10}SO_4$.

Thenoylbrenztraubensäure $C_8H_6SO_4 = C_4H_3S.CO.CH_2.CO.CO_2H$. *B.* Siehe den Aethylester (ANGELI, *G.* 19, 446). — *D.* In die heifse Lösung von 2 g Natrium in 30 g absol. Alkohol giefst man ein Gemisch aus 5,3 g Acetothiënon und 6,5 g Oxaläther und kocht ½ Stunde lang, am Kühler. Dann verjagt man, auf dem Wasserbade, den Alkohol, löst den Rückstand in wenig Wasser und fällt, durch Essigsäure, zunächst Beimengungen und dann durch HCl die freie Säure (SALVATORI, *G.* 21 [2] 368). — Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt gegen 180° unter Zersetzung. Mäfsig löslich in Wasser, sehr schwer in Benzol und $CHCl_3$, leicht in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Elektrische Leitfähigkeit: ANGELI, *G.* 22 [2] 24). Wird von Alkalien in Acetothiënon und Oxalsäure zerlegt. HNO_2 oxydirt die Säure und auch deren Ester zu *α*-Thiophensäure.

Aethylester $C_{10}H_{10}SO_4 = C_8H_5SO_4.C_2H_5$. *B.* Man versetzt 6,3 g Acetothiënon mit einer Lösung von 1,2 g Natrium in (18 g) absol. Alkohol und fügt allmählich 7,8 g Diäthyloxalat hinzu (ANGELI, *G.* 21 [1] 444). — Grofse, citronengelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 42°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Hydroxylamin erzeugt einen Körper $C_{10}H_9NSO_3$ (s. u.). Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv dunkelroth, durch Isatin und Vitriolöl intensiv blauviolett gefärbt. — $2NH_3 + C_{10}H_{10}SO_4$. Krystallinisch. Schmilzt bei 125° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn (SALVATORI, *G.* 21 [2] 270). — $Cu(C_{10}H_9SO_4)_2$. Hellgrüner, krystallinischer Niederschlag (S.).

Oxim $C_8H_9NO_5S$. *B.* Bei 5—6stündigem Stehen, in der Kälte, von Thenoylbrenztraubensäure, gelöst in überschüssiger Soda, mit $NH_3O.HCl$ (SALVATORI, *G.* 21 [2] 282). Man fällt durch HCl. — Prismen (aus Aether). Schmilzt bei 110—112° unter Zersetzung.

Geht, beim Erwärmen, rascher durch Acetylchlorid in Thiënylisoxazolsäure $C_8H_7NSO_4$ über.

Thiënylisoxazolsäure $C_8H_5NSO_3 = C_4H_3S.C\langle{CH.C.CO_2H \atop O.N}\rangle = C_4H_3S.C\langle{CH:C.CO_2H \atop N.O}$. *B.* Siehe den Aethylester (s. u.). Beim Erhitzen des Oxims der Thenoylbrenztraubensäure für sich oder mit Acetylchlorid (SALVATORI, *G.* 21 [2] 280). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 177°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Ligroïn. Zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und Cyanacetothiënon. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{10}H_9NSO_3 = C_8H_4NSO_3.C_2H_5$. *B.* Bei einstündigem Kochen von (1 Thl.) Thenoylbrenztraubensäureäthylester mit der alkoholischen Lösung von (2 Thln.) $NH_3O.HCl$ (ANGELI). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 48°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

M. Säuren mit sechs und acht Atomen Sauerstoff.

1. Thiophentricarbonsäure $C_7H_4SO_6 = C_4HS(CO_2H)_3$. *B.* Beim Versetzen von Acetylthioxen $(CH_3)_2.C_4HS.CO.CH_3$ mit alkalischer Chamäleonlösung (MESSINGER, *B.* 18, 2303). Man säuert die alkalische Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Das Silbersalz ist unlöslich in Wasser.

Trimethylester $C_{10}H_{10}SO_6 = C_7HSO_6(CH_3)_3$. *B.* Aus dem Silbersalze und CH_3J (MESSINGER). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. Thiophentetramethylsäure $C_8H_4SO_8 = C_4S(CO_2H)_4$.

Tetramethylester $C_{12}H_{12}SO_8 = {(CO_2.CH_3).C—C.CO_2.CH_3 \atop (CO_2.CH_3).C.S.C.CO_2.CH_3}$. *B.* Bei 20stündigem Erhitzen auf 155° von (2 Mol.) Acetylendicarbonsäuremethylester mit (1 Mol.) Schwefel (MICHAEL, *B.* 28, 1635). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—128°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol und Essigester.

N. Aldehyd $C_nH_{2n-6}SO$.

α-Thiophenaldehyd $C_5H_4SO = C_4H_3S.CHO$. *B.* Bei der Destillation von α-Thiënylglyoxylsäure im Kohlensäurestrome (BIEDERMANN, *B.* 19, 637, 1853). $C_4H_3S.CO.CO_2H = C_5H_4SO + CO_2$. Man wäscht das Destillat mit Soda und fraktionnirt es. Beim Einleiten von H_2S in eine allmählich bis zum Sieden erhitzte konc. wässrige Lösung von Natriumchlordiketopentamethylen $Na.C_5H_4ClO_2$ (HANTZSCH, *B.* 22, 2838). — Nach Bittermandelöl riechendes Oel. Siedep.: 198° (kor.); spec. Gew. = 1,215 bei 21°. Oxydirt sich an der Luft zu α-Thiophensäure. Giebt mit Fuchsinsulfit und Diazobenzolsulfonsäure dieselben Reaktionen wie Benzaldehyd.

Oxim C_5H_5NSO. a. Synderivat ${C_4H_3S.C.H \atop N.OH}$. *B.* Bei einstündigem Kochen einer koncentrirten alkoholischen Lösung von Thiophenaldehyd mit ($1\frac{1}{2}$ Mol.) $NH_3O.HCl$ und Aetznatron (A. BIEDERMANN, *B.* 19, 1854). Man lässt 12 Stunden lang stehen, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Nadeln. Schmelzp: 133° (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2588). Beim Erwärmen mit Sodalösung entsteht α-Thiophennitril. Liefert, mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, ein bei 75—80° unter Zersetzung schmelzendes Acetylderivat, das von Soda in Essigsäure und α-Thiophennitril zerlegt wird (HANTZSCH, *B.* 24, 47).

N-Methyläther $C_6H_7NSO = C_4H_3S.CH\langle{N.CH_3 \atop O}$. Dünne Tafeln (aus Benzol). Schmelzpunkt: 120° (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2588). Ziemlich schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in Wasser.

Carbanilidothiophenaldoxim $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = C_4H_3S.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. Gelbe Nädelchen. Schmilzt bei 69—70°, unter Schäumen (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2589). Geht, bei einmaligem Umkrystallisiren aus warmem Aether oder Alkohol, in einen bei 77° unter Zersetzung schmelzenden Körper, bei wiederholtem Umkrystallisiren aber in Carbanilidothiophenantialdoxim über.

Carbo-o-Toluidothiophenaldoxim $C_{13}H_{12}N_2SO_2 = C_4H_3S.CH:N.O.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ *B.* Aus Thiophensyn- oder -antialdoxim, gelöst in Aether, und o-Tolylcarbonimid (GOLDSCHMIDT, ZANOLI). — Gelbe Nädelchen (aus Aether). Schmilzt, unter Schäumen, bei 66°. Verd. Natronlauge erzeugt o-Ditolylharnstoff, o-Toluidin, Thiophensynaldoxim und α-Thiophensäure.

b. Antiderivat $\begin{matrix} C_4H_3S.CH \\ HO.N \end{matrix}$. *B.* Man vermischt, unter Kühlung, die wässrigen Lösungen von 2 g $NH_3O.HCl$ und 4 g NaOH und fügt dazu, unter Kühlung, 1,9 g Thiophenaldehyd (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2590). Man giebt (9 g) mit Wasser angerührtes $NaHCO_3$ hinzu und schüttelt mit Aether aus. — Oel. Geht, beim Aufbewahren, beim Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung, beim Behandeln mit o-Tolylcarbonimid in das Synderivat über.

Carbanilidothiophenaldoxim $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = C_4H_3S.CH:N.O.CO.NH.C_6H_5$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Schäumen, bei 144° (GOLDSCHMIDT, ZANOLI). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol.

Phenylhydrazinderivat $C_{11}H_{10}N_2S = C_4H_3S.CH:N_2H(C_6H_5)$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von α-Thiophenaldehyd mit salzsaurem Phenylhydrazin und (1 Mol.) Natriumacetat (BIEDERMANN, *B.* 19, 638). Entsteht auch glatt beim Erhitzen des Phenylhydrazinderivates der Thiënylglyoxylsäure auf 180° (*B.* 19, 1855). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119° (B.); 134,5° HANTZSCH, *B.* 22, 2839).

O. Ketone $C_nH_{2n-6}SO$.

Ketone lassen sich darstellen durch Behandeln eines Gemenges von Thiophen oder dessen Homologen und Säurechloriden mit $AlCl_3$. Die Reaktion gelingt auch mit Monohalogen-Substitutionsprodukten des Thiophens. Verwendet man aber Dibrom- oder Dijodthiophen, Acetylchlorid und $AlCl_3$, so resultiren doch nur Monohalogenderivate (so aus Dibromthiophen: das Keton $CH_3.CO.C_4H_2BrS$, aus Dijodthiophen: das monojodirte Keton $CH_3.CO.C_4H_2JS$). Mit Tribromthiophen gelingt eine Ketonsynthese überhaupt nicht (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 695).

1. 2-Acetothiënon $C_6H_6SO = C_4H_3S.CO.CH_3$. *B.* Aus Thiophen, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (PETER, *B.* 17, 2643). Aus (10 g) Thiophenquecksilberchlorid $C_4H_3S.HgCl$ und (3,5 g) $CH_3.COCl$ (VOLHARD, *A.* 267, 178). — *D.* Man lässt langsam ein Gemisch aus 30 g Thiophen, 30 g Acetylchlorid und 70—80 g Ligroïn auf ein Gemisch aus 50 g $AlCl_3$ und 100—150 g Ligroïn fliefsen und schüttelt alle 15 Minuten um. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade, lässt erkalten, giefst das Ligroïn ab, zersetzt den Niederschlag durch Wasser und destillirt. Das wässrige Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt (BRADLEY, *B.* 19, 2115; vgl. BIEDERMANN, *B.* 19, 636). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedepunkt: 213,5° (kor.); spec. Gew. = 1,167 bei 24° (P.). Riecht nach Acetophenon. Giebt mit Isatin und Schwefelsäure eine blaue Färbung. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht erst α-Thiënylglyoxylsäure $C_6H_4SO_3$ und dann Thiophensäure $C_5H_4SO_2$. Brom erzeugt die Verbindungen $C_4H_3S.CO.CH_2Br$ und $C_4H_3S.CO.CHBr_2$. Aethyloxalat (+ Natriumäthylat) erzeugt Acetothiënonoxalsäureäthylester $C_4H_3S.CO.CH_2.CO.CO_2.C_2H_5$. — $C_6H_6SO.HgCl_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 68° (VOLHARD).

Thiënylmethylacetoxim $C_6H_7NSO = C_4H_3S\,C(N.OH).CH_3$. *B.* Bei zwölfstündigem Erwärmen von 0,7 g Acetothiënon mit 0,8 g salzsaurem Hydroxylamin, (1/2 Mol.) Soda und Alkohol (PETER, *B.* 17, 2644). Man fällt durch Wasser. — Krystallmasse (aus Wasser). Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, gegen 110°. Giebt mit Isatin und H_2SO_4 keine Färbung. Wird von Natriumamalgam und Eisessig zu Thiënyläthylamin $C_4H_3S.CH(NH_2).CH_3$ reducirt.

Chloracetothiënon C_6H_5ClSO. a. 2^2-Derivat $C_4H_3S.CO.CH_2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Acetothiënon (PETER, *B.* 18, 540). — Krystalle. Schmelzp.: 47°; Siedep.: 259° (kor.). Die Dämpfe reizen heftig die Augen. Liefert, bei der Oxydation, α-Thiophensäure.

b. en-Derivat $CH_3.CO.C_4H_2ClS$. *B.* Aus 5 g Chlorthiophen, 3 g Acetylchlorid, 30 g Ligroïn und 5 g $AlCl_3$ (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 693). — Tafeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 52°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Chlorthiophensäure oxydirt.

Phenylhydrazinderivat $C_{12}H_{11}ClN_2S = C_4H_2ClS.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Chloracetothiënon mit 2 g salzsaurem Phenylhydrazin, 1 g geschmol-

zenem Natriumacetat und 3 g H_2O (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 694). — Goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 108°. Mäfsig leicht löslich in heifsem Alkohol.

Bromacetothiënon C_6H_5BrSO. a. en-Derivat $CH_3.CO.C_4H_2BrS$. *B.* Man übergiefst ein Gemisch aus 10 g $AlCl_3$ und 30 g Ligroïn allmählich mit einem Gemisch aus 5 g Bromthiophen, 3 g Acetylchlorid und 15 g Ligroïn. Entsteht ebenso aus (20 g) Dibromthiophen, (9 g) Acetylchlorid, (15 g) $AlCl_3$ und (40 g) Ligroïn (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 689). Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von (1 Mol.) Bromwasser in die Lösung von (1 Mol.) Acetothiënon in CS_2 (KEISER, *B.* 28, 1806). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Bromthiophensäure oxydirt.

Phenylhydrazinderivat $C_{12}H_{11}BrN_2S = C_4H_2BrS.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 0,5 g Bromacetothiënon mit 0,5 g salzsaurem Phenylhydrazin, 0,4 g geschmolzenem Natriumacetat und 3 g H_2O (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 689). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 122°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

b. 2^2-Derivat $C_4H_3S.CO.CH_2Br$. *B.* Beim Eintröpfeln von (2 Atomen) Brom in die Lösung von 1 Thl. Acetothiënon in 7 Thln. CS_2 (BRUNSWIG, *B.* 19, 2891). Man leitet gleichzeitig CO_2 durch die Lösung und erwärmt schliefslich auf dem Wasserbade. — Heftig riechendes Oel. Destillirt nur im Vakuum unzersetzt. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig, schwer in Ligroïn. Liefert, bei der Oxydation, α-Thiophensäure. Löst sich in alkoholischem NH_3 mit tiefblaurother Farbe, unter Bildung von NH_4Br. Beim Eintragen von Zinkstaub in die alkoholische Lösung entsteht ein (aus Alkohol) in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirender Körper $C_{12}H_{10}S_2O_2$ (?), der bei 130° schmilzt.

$2^2,2^2$-Dibromacetothiënon $C_6H_4Br_2SO = C_4H_3S.CO.CHBr_2$. *B.* Aus Acetothiënon und Brom (BRUNSWIG, *B.* 19, 2894). — Erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die wenig oberhalb 0° schmelzen. Riecht stechend. Fast unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

Jodacetothiënon $C_6H_5JSO = CH_3.CO.C_4H_2JS$. *B.* Aus Jodthiophen oder Dijodthiophen, Acetylchlorid, $AlCl_3$ und Ligroïn (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 692). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Jodthiophensäure oxydirt.

Phenylhydrazinderivat $C_{12}H_{11}JN_2S = C_4H_2JS.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. *B.* Aus Jodacetothiënon und Phenylhydrazin (GATTERMANN, RÖMER, *B.* 19, 692). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, bei 134°, unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser.

Nitroacetothiënon $C_6H_5NO_3S = C_4H_2(NO_2)S.CO.CH_3$. *B.* Beim Auflösen von Acetothiënon in rauchender Salpetersäure bei —8° entstehen zwei Mononitroderivate (PETER, *B.* 17, 2646; 18, 540). Man fällt die Lösung mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherlösung wäscht man mit Natron und lässt sie dann langsam verdunsten. Es scheiden sich an den Wandungen Krusten und am Boden Prismen des α-Derivates ab. Die Krusten werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, wobei das schwerer lösliche α-Derivat zuerst auskrystallisirt.

a. α-Derivat. Lange, sehr feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird, auf Zusatz einer Spur KOH, gelb und nach einigen Minuten braun. Wird, beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, in Nitrothiënylglyoxylsäure $C_4H_2(NO_2)S.CO.CO_2H$ übergeführt.

b. β-Derivat. Kleine, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 86°. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz einer Spur Kali, purpurroth und zuletzt braun.

Dinitroacetothiënon $C_6H_4N_2SO_5 = C_4H(NO_2)_2S.CO.CH_3$. *B.* Beim Behandeln von α- oder β-Nitroacetothiënon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,28) (PETER, *B.* 18, 541). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 166—167°.

Cyanacetothiënon $C_7H_5NSO = C_4H_3S.CO.CH_2.CN$ (?). *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen von Thiënylisoxazolsäure (SALVATORI, *G.* 21 [2] 284). $C_4H_3S.C_3HNO.CO_2H = C_7H_5NSO + CO_2$. — Glänzende Schuppen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in warmem Wasser und in Soda.

2^2-Rhodanacetothiënon $C_7H_5NS_2O = C_4H_3S.CO.CH_2.S.CN$. *B.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von (etwas über 1 Mol.) Rhodankalium mit 2^2-Bromacetothiënon (BRUNSWIG, *B.* 19, 2893). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Blättchen (aus Aether).

Schmelzp.: 88°. Wenig löslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

Acetothiënonanilid $C_{12}H_{11}NSO = C_4H_3S.CO.CH_2.NH(C_6H_5)$. *B.* Durch Vermischen der abgekühlten, koncentrirten, alkoholischen Lösungen von 2[2]-Bromacetothiënon und (2 Mol.) Anilin (BRUNSWIG, *B.* 19, 2892). Man versetzt das Produkt mit Wasser und löst den gebildeten Niederschlag in Ligroïn. — Blättchen. Schmelzp.: 80°.

Nitrosoderivat $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = C_4H_3S.CO.CH_2.N(NO).C_6H_5$. *B.* Man vertheilt Acetothiënonanilid in Alkohol, leitet HNO_2 ein, bis Lösung erfolgt, und fällt dann mit Wasser (BRUNSWIG). — Rhomben (aus Alkohol). Schmelzp.: 81°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Acetylderivat $C_{14}H_{13}NSO_2 = C_4H_3S.CO.CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_5$. *B.* Aus Acetothiënonanilid und Acetylchlorid (BRUNSWIG). — Braune Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 141,5°. Wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether.

2. Ketone C_7H_8SO.

1. ***2,5- α-Acetomethylthiënon*** $CH_3.C_4H_2S.CO.CH_3$. *B.* Aus 2-Methylthiophen, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (DEMUTH, *B.* 18, 3024; 19, 1859). — *D.* Man trägt allmählich 70 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 55 g 2-Methylthiophen, 50 g Acetylchlorid und 500 g Ligroïn ein, erwärmt auf dem Wasserbade und gießt dann das Flüssige ab. In dieses gießt man 10 g Acetylchlorid und trägt dann allmählich noch 30 g $AlCl_3$ ein. Man zersetzt das Rohprodukt durch Eis und destillirt das gebildete Keton mit Wasserdämpfen über (ERNST, *B.* 19, 3275). — Erstarrt im Kältegemisch zu großen Tafeln und schmilzt dann bei 25°. Siedep.: 232—233° (kor.). Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Thiophendicarbonsäure.

Oxim $C_7H_9NSO = CH_3.C_4H_2S:C(N:OH).CH_3$. Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 125° (DEMUTH, *B.* 18, 3025; 19, 1860).

Phenylhydrazinderivat $C_{13}H_{14}N_2S = CH_3.C_4H_2S.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128° (DEMUTH, 19, 1860).

Acetonitromethylthiënon $C_7H_7NSO_3 = CH_3.C_4H(NO_2)S.CO.CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von Acetomethylthiënon in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (DEMUTH, *B.* 18, 3025; 19, 1861). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 120—121°.

2. ***Aceto-β-Methylthiënon*** $CH_3.CO.C_4H_2S.CH_3$. *B.* Wie bei 2,5-Acetomethylthiënon aus 3-Methylthiophen (GERLACH, *A.* 267, 154). — Flüssig. Siedep.: 218°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. $KMnO_4$ oxydirt, in alkalischer Lösung, zu β-Methylthiophensäure und Thiophendicarbonsäure.

Oxim $C_7H_9NS = CH_3.C(:N.OH).C_4H_2SCH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 85—86° (GERLACH). Schwer löslich in Ligroïn.

Bromacetomethylthiënon $C_7H_7BrSO = CH_3.CO.C_4HBrS.CH_3$. a. Acetobrom-β-Methylthiënon. *B.* Aus (30 g) Dibrom-β-Methylthiophen, gelöst in (300 g) Ligroïn, mit (20 g) Acetylchlorid und (60 g) $AlCl_3$ (GERLACH, *A.* 267, 161). — Hellgelbes Oel. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Oxim $C_7H_8BrNSO = CH_3.C(:N.OH).C_4HBrS.CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 105° (GERLACH). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

b. Bromacetylthiotolen. *B.* Bei allmählichem Eintragen von $AlCl_3$ in die Lösung von (1 Mol.) Dibromthioxen und (1 Mol.) Acetylchlorid in (2 Mol.) Ligroïn (KEISER, *B.* 28, 1805). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 77°.

3. ***Propiothiënon*** $C_2H_5.CO.C_4H_3S$. *B.* Aus Propionylchlorid, Thiophen und $AlCl_3$ (KREKELER, *B.* 19, 677). — Flüssig. Siedep.: 228° (kor.). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu α-Thiophensäure oxydirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Propionsäure und α-Thiophensulfonsäure.

Aethylthiënylacetoxim $C_7H_9NSO = C_2H_5.C(N.OH).C_4H_3S$. Glänzende Blättchen. (KREKELER, *B.* 19, 677). Schmelzp.: 55—56°.

3. Ketone $C_8H_{10}SO$.

1. ***Acetylthioxen*** $(CH_3)_2.C_4HS.CO.CH_3$. *B.* Man trägt allmählich $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 5 g Theerölthioxen, 100 g Ligroïn und 3,5 g Acetylchlorid ein und erwärmt, nach jedem Zusatz von $AlCl_3$, auf dem Wasserbade. Man gießt das Produkt in Wasser und destillirt, wobei, mit den Wasserdämpfen, erst das Ligroïn und dann das Acetylthioxen übergeht (MESSINGER, *B.* 18, 2301). — Flüssig. Siedep.: 223—224°; spec. Gew.

$= 1,091$ bei 17°. Giebt, mit Isatin und H_2SO_4, eine rothe Färbung. Liefert, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Thiophentricarbonsäure.

Oxim $C_8H_{11}NSO = (CH_3)_2.C_4HS.C(N.OH).CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Acetylthioxen mit (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.) Natriumäthylat (MESSINGER, *B.* 18, 2302). — Dicke Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzpunkt: 65°.

Bromacetylthioxen $C_8H_9BrSO = C_4Br(CH_3)_2.S.CO.CH_3$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von (1 Mol.) Bromwasser in die Lösung von Acetylthioxen in CS_2 (KEISER, *B.* 28, 1805). — Glänzende Flitterchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 78°.

2. ***m-Dimethylacetothiënon*** $CH_3.CO.C_4HS(CH_3)_2$. *B.* Man tröpfelt ein Gemisch aus 6 g 2,4-Thioxen, 6 g Acetylchlorid und 15 g Ligroïn auf ein Gemisch aus 8 g $AlCl_3$ und 20 g Ligroïn (ZELINSKY, *B.* 20, 2019). — Flüssig. Siedep.: 226—228°. Giebt mit Vitriolöl und Isatin eine rothe Färbung.

Oxim $C_8H_{11}NOS = CH_3.C(N.OH).C_4HS(CH_3)_2$. Dicke Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 70° (ZELINSKY, *B.* 20, 2020).

Phenylhydrazinderivat $C_{14}H_{16}N_2S = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C_4HS(CH_3)_2$. Hellgelbe Nädelchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 70° (ZELINSKY, *B.* 20, 2020).

3. ***Aceto-α-Aethylthiënon*** $C_2H_5.C_4H_2S.CO.CH_3$. *B.* Aus 2-Aethylthiophen, gelöst in (12 Thln.) Ligroïn, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHLEICHER, *B.* 18, 3021; 19, 660). — Fruchtartig riechendes Oel. Siedep.: 248—250° (kor.); spec. Gew. = 1,0959 bei 20°. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Essigsäure und Aethylthiophenmono- und -disulfonsäure. Beim Behandeln mit überschüssiger, rauchender Schwefelsäure bei 0° entsteht eine Acetoäthylthiënonsulfonsäure. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Thiophendicarbonsäure.

Oxim $C_8H_{11}NO = C_2H_5.C_4H_2S.C(N.OH).CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 110° (SCHLEICHER, *B.* 18, 3021).

Phenylhydrazinderivat $C_{14}H_{16}N_2S = C_2H_5.C_4H_2S.C(N_2H.C_6H_5).CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 68° (SCHLEICHER, *B.* 19, 661).

Nitroacetoäthylthiënon $C_8H_9NSO_3 = C_2H_5.C_4HS(NO_2).CO.CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von Acetoäthylthiënon in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (SCHLEICHER, *B.* 18, 3021). — Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 71°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und namentlich in Aether.

4. ***Aceto-β-Aethylthiënon*** $C_2H_5.C_4H_2S.CO.CH_3$. *B.* Wie Aceto-α-Aethylthiënon (GERLACH, *A.* 267, 152). — Oel. Siedep.: 227°.

Oxim $C_8H_{11}NSO = C_2H_5.C_4H_2S.C(:N.OH).CH_3$. Glasglänzende Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 56° (GERLACH). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

5. ***Isobutyrothiënon*** $(CH_3)_2.CH.CO.C_4H_3S$. *B.* Aus Isobutyrylchlorid, Thiophen und $AlCl_3$ (KREKELER, *B.* 19, 675). — Flüssig. Siedep.: 232° (kor.). Wird von Chamäleonlösung zu α-Thiophensäure oxydirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Isobuttersäure und Thiophenmono- und -disulfonsäure.

Oxim $C_8H_{11}NSO = (CH_3)_2.CH.C(N.OH).C_4H_3S$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 107—108° (KREKELER, *B.* 19, 675).

Isobutyrothiënonsulfonsäure $C_8H_{10}S_2O_4 = (CH_3)_2.CH.CO.C_4H_2S.SO_3H$. *B.* Aus Isobutyrothiënon und $H_2S_2O_7$, in der Kälte (KREKELER, *B.* 19, 2627). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 150°). Aeufserst leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 150°). Aeufserst löslich in Wasser.

Phenylhydrazinderivat $C_{14}H_{16}N_2S_2O_3 = (CH_3)_2.CH.C(N_2H.C_6H_5).C_4H_2S.SO_3H$. *B.* Das Phenylhydrazinsalz $C_{14}H_{16}N_2S_2O_3 + C_6H_5.N_2H_3$ entsteht aus Isobutyrothiënonsulfonsäure und Phenylhydrazin (KREKELER, *B.* 19, 2627). Das Salz bildet glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

6. ***β-Methylacetopenthiënon*** $CH_3.C_5H_4S.CO.CH_3$. *B.* Aus (1 Thle.) β-Methylpenthiophen (gelost in 10 Thln. Ligroïn) mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (KREKELER, *B.* 19, 3272). — Flüssig. Siedep.: 233—235°.

Oxim $C_8H_{11}NSO = CH_3.C_5H_4S.C(N.OH).CH_3$. *B.* Aus β Methylacetopenthiënon und NH_3O (KREKELER). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 68°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

4. Ketone $C_9H_{12}SO$.

1. ***2,5-Acetopropylthiënon*** $CH_3.CO.C_4H_2S.C_3H_7$. *B.* Man trägt innerhalb ¼ Stunde 10 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 6 g α-Normalpropylthiophen, 4,5 g Acetylchlorid und 60 g

Ligroïn ein (RUFFI, *B.* 20, 1744). Man erwärmt, bis kein HCl mehr entweicht, gieſst dann das Ligroïn ab, zerlegt den festen Rückstand durch Eis und destillirt im Dampfstrome. — Flüssig. Siedep.: 255°. Riecht fruchtartig. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Propylthiënylglyoxylsäure $C_3H_7.C_4H_2S.CO.CO_2H$ oxydirt.

Oxim $C_9H_{13}NSO = CH_3.C(N.OH).C_4H_2S.C_3H_7$. Feine Nädelchen. Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, bei 55° (RUFFI).

Phenylhydrazinderivat $C_{15}H_{18}N_2S = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).C_4H_2S.C_3H_7$. Krystalle. Schmelzp.: 60° (RUFFI).

2. ***β-Acetoisopropylthiënon*** $CH_3.CO.C_4H_2S.CH(CH_3)_2$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus (10 g) 3-Isopropylthiophen, (100 g) Ligroïn und (10 g) Acetylchlorid allmählich mit (30 g) $AlCl_3$ u. s. w. (THIELE, *A.* 267, 134). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 237°.

5. Ketone $C_{10}H_{14}SO_3$.

1. ***Aceto-2,5-Diäthylthiënon*** $CH_3.CO.C_4HS(C_2H_5)_2$. *B.* Man tröpfelt die Lösung von 1 g 2,5-Diäthylthiophen und 0,6 g Acetylchlorid in 5 g Ligroïn in ein Gemisch aus 2 g $AlCl_3$ und 30 g Ligroïn (MUHLERT, *B.* 19, 635). — Flüssig. Siedep.: 250°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Oxim $C_{10}H_{15}NSO = CH_3.C(N.OH).C_4HS(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Acetodiäthylthiënon mit $NH_3O.HCl$ und Soda (MUHLERT, *B.* 19, 635). — Gelbliches Oel. Destillirbar.

1. ***β-Isopropylpropiothiënon*** $C_2H_5.CO.C_4H_2S.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus (10 g) 3-Isopropylthiophen, gelöst in (50 g) Ligroïn, (8 g) Propionylchlorid und (15 g) $AlCl_3$ u. s. w. (THIELE, *A.* 267, 136). — Oel. Siedep.: 251° bei 744 mm $KMnO_4$. $KMnO_4$ oxydirt, in alkalischer Lösung, zu *β*-Isopropylthiënylglyoxylsäure $C_9H_{10}SO_3$.

6. Thiënylhexylketon $C_{11}H_{16}SO = C_6H_{13}.CO.C_4H_3S$.

B. Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 6 g Thiophen, 11,5 g Oenanthylchlorid und 60 g Ligroïn (SCHLEICHER, *B.* 19, 664). — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 304° (kor.). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Capronsäure und *α*-Thiophensäure oxydirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Oenanthsäure und *α*-Thiophensulfonsäure.

Oxim $C_{11}H_{17}NSO = C_6H_{13}.C(N.OH).C_4H_3S$. *B.* Bei 15stündigem Kochen von 2 g Thiënylhexylketon, 1 g $NH_3O.HCl$ und 0,6 g NaOH mit Alkohol (SCHLEICHER, *B.* 19, 665). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 49°.

7. 2,5-Aethylthiënylhexylketon $C_{13}H_{20}SO = C_6H_{13}.CO.C_4H_2S.C_2H_5$.

B. Aus 7 g 2-Aethylthiophen, 9,3 g Oenanthylchlorid, $AlCl_3$ und viel Ligroïn (SCHLEICHER, *B.* 19, 668). — Hellgelbes, aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 329—330° (kor.). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Capronsäure und 2,5-Thiophendicarbonsäure oxydirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Oenanthsäure und Aethylthiophensulfonsäuren.

Oxim $C_{13}H_{21}NSO = C_6H_{13}.C(N.OH).C_4H_2S.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 38—39° (SCHLEICHER, *B.* 19, 668).

8. Oktylacetothiënon $C_{14}H_{22}SO = CH_3.CO.C_4H_2S.C_8H_{17}$.

B. Aus 10 g (1 Vol.) Oktylthiophen, (10 Vol.) Ligroïn, 5 g Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHWEINITZ, *B.* 19, 646). — Obstartig riechendes Oel. Siedep.: 350—355°.

P. Keton $C_nH_{2n-12}S_2O$.

2,2[1]-Dithiënylketon, Thiënon $C_9H_6S_2O = CO(C_4H_3S)_2$. *B.* Bei der trockenen Destillation von *α*-thiophensaurem Calcium; aus Thiophen, $COCl_2$ und $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* 18, 3013). — Derbe Nadeln oder lange, schmale Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87—88°; Siedep.: 326°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Liefert, mit Phenylhydrazin, ein bei 137° schmelzendes Derivat.

Q. Ketone $C_nH_{2n-14}SO$.

I. Phenylthiënylketon $C_{11}H_8SO = C_4H_3S.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln eines Gemisches aus 20 g rohem Thiophen und 25 g Benzoylchlorid mit 2 g $AlCl_3$ (COMEY, *B.* 17, 790). Das Produkt wird mit Wasser destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt.

Aus (10 g) Thiophenylquecksilberchlorid $C_4H_3S.HgCl$ und (4,4 g) $C_6H_5.COCl$ (Volhard, *A.* 267, 180). — Lange Nadeln (aus wässrigem Weingeist). Schmelzp.: 55°; Siedep.: 300°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Giebt mit Isatin und Vitriolöl, in der Wärme, eine blaue Färbung. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in Thiophen und Benzoësäure (resp. CO_2 und Benzol).

Oxim $C_{11}H_9NSO = C_4H_3S.C(N.OH).C_6H_5$. a. α-Derivat. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen einer koncentrirten alkoholischen Lösung von Phenylthiënylketon mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (Comey, *B.* 17, 791). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 91—92°. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine violette Färbung. Liefert ein bei 80—84° schmelzendes **Acetylderivat** (Hantzsch, *B.* 24, 60).

b. β-Derivat. *B.* Entsteht neben dem α-Derivat (Hantzsch, *B.* 24, 59). — Schmelzp.: 113—114°. Schwerer löslich als die isomere Verbindung. Liefert ein bei 88—89° schmelzendes **Acetylderivat**.

Phenyldibromthiënylketon $C_{11}H_6Br_2SO = C_6H_5.CO.C\begin{cases} CH.CBr \\ S\ .\ \ddot{C}Br \end{cases}$. *B.* Man lässt Phenylthiënylketon mit überschüssigem Brom stehen und erwärmt zuletzt auf dem Wasserbade (Marcusson, *B.* 26, 2458). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80°. Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entsteht Tetrabromthiophen. Rauchende HNO_3 erzeugt m-Nitrobenzoësäure.

Oxim $C_{11}H_7Br_2NSO = C_6H_5.C(:N.OH).C_4HBr_2S$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176° (Marcusson).

2. Ketone $C_{12}H_{10}SO$.

1. ***o-Toluylthiophen*** $CH_3.C_6H_4.CO.C_4H_3S$. *B.* Aus Thiophen (gelöst in der zehnfachen Menge Ligroïn), o-Toluylsäurechlorid und $AlCl_3$ (Ernst, *B.* 19, 3279). — Nicht unzersetzt siedendes Oel.

Oxim $C_{12}H_{11}NSO = CH_3.C_6H_4.C(N.OH).C_4H_3S$. Nicht flüchtiges Oel (Ernst).

2. ***Benzoylthiotolen*** $C_6H_5.CO.C_4H_2S.CH_3$. *B.* Aus Theerthiotolen, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (Ernst, *B.* 19, 3280). Aus (3 g) α-Methylthiophenquecksilberchlorid $CH_3.C_4H_2S.HgCl$ und (1,3 g) $C_6H_5.COCl$ bei 100° (Volhard, *A.* 267, 181). — Silberglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 124° (V.).

Oxim $C_{12}H_{11}NSO = C_6H_5.C(N.OH).C_4H_2S.CH_3$ (Ernst).

3. Ketone $C_{13}H_{12}SO$.

1. ***2-Aethylthiënyl-5-Phenylketon, Benzoyläthylthiophen*** $C_6H_5.CO.C\begin{cases} CH.CH \\ S\ .\ \ddot{C}.C_2H_5 \end{cases}$. *B.* Man lässt ein Gemenge aus (1 Mol.) 2-Aethylthiophen und überschüssigem Benzoylchlorid mit (1 Mol.) $AlCl_3$ an der Sonne stehen (Marcusson, *B.* 26, 2461). Man destillirt das Produkt in überhitztem Dampfstrom. — Oel. Brom erzeugt Tetrabromthiophen. Mit Bromwasser entsteht ein öliges

Bromderivat $C_{13}H_{11}BrSO = C_6H_5.CO.C\begin{cases} CH.CBr \\ S\ .\ \ddot{C}.C_2H_5 \end{cases}$.

Benzoylnitroäthylthiophen $C_{13}H_{11}NSO_3 = C_6H_5.CO.C\begin{cases} CH.C(NO_2) \\ S\ .\ \ddot{C}.C_2H_5 \end{cases}$. *B.* Beim Eintröpfeln von rauchender HNO_3 in gekühltes Benzoyläthylthiophen (Marcusson, *B.* 26, 2464). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°. Die alkoholische Lösung wird durch eine Spur NaOH violett gefärbt; beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe in Roth über.

2. ***Benzoylthioxen*** $(CH_3)_2.C_4HS.CO.C_6H_5$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Thioxen (Keiser, *B.* 28, 1806). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 56°.

Brombenzoylthioxen $C_{13}H_{11}BrSO = (CH_3)_2C_4BrS.CO.C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Kühlung, von (1 Mol.) Bromwasser in die Lösung von (1 Mol.) Benzoylthioxen in CS_2 (Keiser, *B.* 28, 1806). — Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 78°.

Oxim $C_{13}H_{12}BrNSO = C_{13}H_{11}(N.OH)BrS$. Blättchen (Keiser).

3. ***2,5-Dimethylthiënylphenylketon(3), Benzoylthioxen*** $(CH_3)_2.C_4HS.CO.C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen, unter Umschütteln, von (4 g) $AlCl_3$, suspendirt in (12 g) CS_2, in die mit (8 g) Benzoylchlorid versetzte Lösung von (4 g) 3,5-Dimethylthiophen in (12 g) CS_2

(KITT, *B.* 28, 1808). — Diamantglänzende, trimetrische (LOCKE, *B.* 28, 1809) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 44—45°.

4-Brombenzoyl-p-Thioxen $C_{13}H_{11}BrSO = (CH_3)_2.C_4BrS.CO.C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen, unter Umschütteln, von (1 Mol.) Brom in die Lösung von (1 g) Benzoylthioxen in (10 Thln.) CS_2 (KITT, *B.* 28, 1809). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°.

Oxim $C_{13}H_{12}BrNSO = C_{13}H_{11}(N.OH)BrS$. Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 176—177° (KITT).

R. Keton $C_nH_{2n-16}SO$.

Zimmtsäurethiënylketon $C_{13}H_{10}SO = C_4H_3S.CO.CH:CH.C_6H_5$. *B.* Man sättigt ein Gemisch gleicher Moleküle Acetothiënon und Benzaldehyd mit Salzsäuregas, lässt einige Tage stehen, verdunstet dann im Wasserbade und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um (BRUNSWIG, *B.* 19, 2895). — Nadeln. Schmelzp.: 80° Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$.

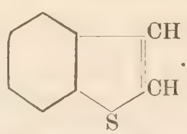
Bromid $C_{13}H_{10}Br_2SO = C_4H_3S.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Zimmtsäurethiënylketon in $CHCl_3$ (BRUNSWIG, *B.* 19, 2895). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°.

S. Diketon $C_nH_{2n-8}SO_2$.

Oktyldiacetothiënon $C_{16}H_{24}SO_2 = (CH_3.CO)_2.C_4HS.C_8H_{17}$. *B.* Aus 10 g Oktylthiophen, 10 g Acetylchlorid und $AlCl_3$ (SCHWEINITZ, *B.* 19, 646). — Dicker Syrup, der in der Kälte erstarrt. Leicht löslich in Alkohol. Liefert mit Hydroxylamin ein bei 58° schmelzendes Derivat. Wird von $KMnO_4$ zu Oktylthiophendicarbonsäure $C_{14}H_{20}SO_4$ oxydirt.

XXII. Mehrkernige Thiophenkörper.

A. Sulfid $C_nH_{2n-10}S$.

Thionaphten C_8H_6S =  . *B.* Man diazotirt 2-Amino-1²-Chlorstyrol $NH_2.C_6H_4.CH:CHCl$, trägt die erhaltene Diazoverbindung, unter Kühlung, in eine wässrige Lösung von xanthogensaurem Kalium ein und erwärmt allmählich auf dem Wasserbade. Das gebildete Oel kocht man mehrere Stunden mit alkoholischem Kali (GATTERMANN, LOCKHART, *B.* 26, 2808). Man destillirt im Dampfstrom und stellt aus dem Destillat das Pikrat dar. — Blättchen. Schmelzp.: 30—31°. — Pikrat $C_8H_6S.C_6H_3N_3O_7$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°.

αα-Oxythionaphten C_8H_6SO = CH.C.C(OH):CH / CH.C.CH : CH (durch S verbunden). *B.* Bei 6stündigem Erhitzen eines innigen Gemisches von 6,8 g Thiophenaldehyd mit 10 g Dinatriumsuccinat (bei 140° getrocknet) und 6 g Essigsäureanhydrid auf 135° (A. BIEDERMANN, *B.* 19, 1618). $C_4H_3S.CHO + C_4H_6O_4 = C_8H_6SO + CO_2 + 2H_2O$. Man löst das Produkt in heifser, verdünnter Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Dann wird mit CO_2 übersättigt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand mit Wasserdampf; das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt. — Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 72°. Riecht phenolartig. Schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnter Natronlauge. Giebt die Indopheninreaktion. Aus der wässrigen Lösung scheidet Eisenchlorid allmählich violette Flocken ab, und Chlorkalk bewirkt darin eine grüne, dann violette Färbung. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung mit $CHCl_3$ erfolgt eine intensiv blaugrüne Färbung.

B. Disulfide.

1. Thiophten $C_6H_4S_2 = \frac{\overset{\ulcorner S \urcorner \ulcorner S \urcorner}{CH\;\;C\;\;\;CH}}{CH.\ddot{C}\;.\;\ddot{CH}}$. *B.* Bei der Destillation von je 30 g Citronensäure oder Tricarballylsäure mit 96 g P_2S_3 (BIEDERMANN, JACOBSON, *B.* 19, 2445). Man lässt die entweichenden Gase durch Wasser streichen, versetzt dieses mit Natron und destillirt im Dampfstrome. Das Destillat schüttelt man mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung, nimmt den Rückstand in absolutem Alkohol auf und fällt mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung. Das Pikrat wird durch Natron zerlegt. — Bleibt bei —10° flüssig. Siedep.: 224—226° (kor.). Giebt die Indopheninreaktion beim Erwärmen. — Pikrat $C_6H_4S_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Tetrabromthiophten $C_6Br_4S_2$. *B.* Beim Digeriren von Thiophten mit überschüssigem Bromwasser (BIEDERMANN, JACOBSEN, *B.* 19, 2447). — Lange Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 172°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heifsem Benzol. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert.

2. Phenydithiënyl $C_{14}H_{10}S_2 = C_6H_5.C_4H_2S.C_4H_3S$. *B.* Entsteht, neben Phenylthiophen, beim Durchleiten der Dämpfe von Toluol und Schwefel durch ein dunkelrothglühendes Rohr (RENARD, *Bl.* [3] 5, 278). Der in Alkohol weniger lösliche Antheil des Rohproduktes wird aus Benzol umkrystallisirt. — Blättchen. Schmelzp.: 209°. Sublimirbar. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, schwer löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in kochendem Benzol. Giebt mit Isatin (+ Vitriolöl) eine blaue Färbung.

Tribromphenyldithiënyl $C_{14}H_7Br_3S_2$. Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 320° (RENARD). Unlöslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in CS_2.

Dinitrophenyldithiënyl $C_{14}H_8N_2O_4S_2 = C_{14}H_8(NO_2)_2S_2$. *B.* Beim Auflösen von Phenyldithiënyl in rauch. HNO_3 (RENARD). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 273°. Unlöslich in Aether und Ligroïn, sehr schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Phenyldithiënyldisulfonsäure $C_{14}H_{10}S_4O_6 = C_{14}H_8S_2(SO_3H)_2$. *B.* Aus Phenyldithiënyl und rauch. Schwefelsäure (RENARD). — Das Baryumsalz löst sich sehr leicht in Wasser.

3. Dithiënylphenylmethan $C_{15}H_{12}S_2 = C_6H_5.CH(C_4H_3S)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 17 g Thiophen mit 10 g Benzaldehyd, 50 ccm Ligroïn und 20 g P_2O_5 (TÖHL, NAHKE, *B.* 29, 2205). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74—75°.

Dithiënylnitrophenylmethan $C_{15}H_{11}NS_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH(C_4H_3S)_2$. a. o-Nitroderivat. *B.* Man giefst 26 g o-Nitrobenzaldehyd in ein Gemisch aus 30 g Thiophen, 20 g absol. Aether, 100 g $CHCl_3$ und 20 g P_2O_5, befördert den Eintritt der Reaktion durch Erwärmen und lässt dann noch 1 Tag stehen (TÖHL, NAHKE, *B.* 29, 2207). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°.

b. m-Nitroderivat. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72—73° (TÖHL, NAHKE).

c. p-Nitroderivat. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 89—90° (T., N.).

C. Trisulfid.

Trithiënyl $C_{12}H_8S_3 = C_4H_2S(C_4H_3S)_2$. *B.* Beim Durchleiten eines Gemenges von Schwefeldämpfen und Benzoldämpfen durch ein rothglühendes Rohr (RENARD, *Bl.* [3] 6, 194). $2C_6H_6 + S_5 = C_{12}H_8S_3 + 2H_2S$. — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 147°; Siedep.: 357°. Wird von $KMnO_4$ nicht angegriffen. Mit CrO_3 (+ Eisessig) oder mit HNO_3 (bei 150°) entstand das sehr wenig lösliche Oxyd $C_{12}H_8S_2O_3$ (Schmelzp.: 312—313°).

Tribromtrithiënyl $C_{12}H_5Br_3S_3$. Trithiënyl verbindet sich mit Brom, in der Kälte, zu dem unbeständigen Hexabromid $C_{12}H_8S_3.Br_6$, ein schwarzes Pulver, das, schon an Luft, alles Brom verliert. Beim Erwärmen mit Brom (+ Eisessig) entsteht Tribromtrithiënyl (RENARD). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 282°. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

Trisulfonsäure $C_{12}H_8S_6O_9 = C_{12}H_5S_3(SO_3H)_3$. *B.* Aus Trithiënyl und rauchender Schwefelsäure bei 120° (RENARD). — Das Calciumsalz ist amorph.

XXIII. Fünfgliedriger Thiophenkörper.

β-Methylpenthiophen $C_6H_8S = CH_1\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):CH\\CH\ :\ CH\end{matrix}\right\rangle S$. *B.* Bei längerem Destilliren bei 180—250° von je 5 g α-methylglutarsaurem Natrium $CH_3.CH(CO_2Na).CH_2.CH_2.CO_2Na$ mit 10 g P_2S_3 (KREKELER, *B.* 19, 3270). Das Destillat wird mit etwas sehr verdünnter Chamäleonlösung geschüttelt und dann über Natrium fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.: 134°; spec. Gew. = 0,9938 bei 19°. Riecht wie Xylol. Wird eine essigsaure Lösung mit Isatin und dann, unter Abkühlung, mit Vitriolöl versetzt, so entsteht eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Bei der LAUBENHEIMER'schen Reaktion erfolgt eine dunkelviolette Färbung. Wird von einer alkalischen Chamäleonlösung (von 30%) zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt.

Keton $CH_3.CO.C_6H_7S$ s. S. 765.

XXIV. Selenverbindung.

Selenoxen $C_6H_8Se = \begin{matrix}CH:C\\CH:C\end{matrix}>Se\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen gleicher Gewichtstheile Acetonylaceton $CH_3.CO.C_2H_4.CO.CH_3$ und P_2Se_5, im Rohr, auf 180° (PAAL, *B.* 18, 2255). — Flüssig. Siedep.: 153—155°. Brechungsvermögen: ZOPPELLARI, *G.* 24 [2] 399. Riecht schwach, aber unangenehm. Löst sich in Vitriolöl mit hell rothbrauner Farbe. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine dunkel karminrothe Färbung.

Stickstoffhaltige Verbindungen.

XXV. Natürlich vorkommende Basen, Alkaloïde.

Die weitaus gröfste Zahl der natürlich vorkommenden Basen ist sauerstoffhaltig, nicht flüchtig und fest. Es sind bisher nur drei leicht flüchtige Alkaloïde beobachtet: Coniin, Nikotin und Sparteïn. Dieselben sind sauerstofffrei und werden durch Destillation der betreffenden Pflanzentheile mit Alkalien oder Erden gewonnen.

Die nicht flüchtigen Alkaloïde sind gröfstentheils wenig löslich in Wasser. Man gewinnt sie daher am einfachsten durch Extrahiren der Pflanzentheile mit verdünnten Säuren und Fällen der Lösung durch Alkalien oder Erden. Zur Reinigung wird der Niederschlag in Alkohol oder Aether aufgenommen. Für die Darstellung im Kleinen wendet man zweckmäfsig, statt des Alkohols, Fuselöl an (USLAR, ERDMANN, *A.* 120, 121) oder Chloroform oder eine Mischung gleicher Volume Chloroform und Aether (ALLEN, *Fr.* 21, 152). Das Alkaloïd geht dann in das Chloroform über und wird dieser Lösung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen. Es bleiben nun Beimengungen des rohen Alkaloïds im Chloroform zurück. Aus der salzsauren Lösung kann man das nunmehr gereinigte Alkaloïd durch Alkalien wieder abscheiden und aufs neue in $CHCl_3$ aufnehmen. Dies Verfahren ist namentlich zum Nachweise von Alkaloïden geeignet.

Aufser im freien Zustande lassen sich die Alkaloïde auch im gebundenen Zustande durch verschiedene Reagenzien fällen. So bildet das Tannin mit den meisten Alkaloïden unlösliche Verbindungen, aus denen, durch Kalk u. s. w., das Alkaloïd wieder abgeschieden werden kann (HENRY, *A.* 13, 96; 15, 300). Andere Fällungsmittel der Alkaloïde sind:

1. Eine Lösung von Quecksilberjodid in KJ, d. h. von Sublimat in Jodkalium. Mit einer Lösung, die 13,546 g $HgCl_2$ und 49,8 g KJ im Liter enthält, lassen sich die Alkaloïde annähernd titrimetrisch bestimmen (F. MAYER, *J.* 1863, 703; Bemerkungen dagegen: PRESCOTT, *Am.* 2, 294; LYONS, *Fr.* 27, 516). Um aus dem Niederschlage das Alkaloïd auszuziehen, behandelt man denselben am besten mit einer Lösung von Zinnchlorür in Natronlauge (MAYER, *A.* 133, 236).

2. SCHLIPPE'sches Salz (PALM, *Fr.* 22, 224). Die Salze vieler Alkaloïde geben mit diesem Reagenz charakteristisch gefärbte Niederschläge, welche aus Alkaloïdsulfid und Schwefelantimon bestehen.

3. Eine Lösung von Jodwismuth in KJ (DRAGENDORFF, *Z.* 1866, 478). Der Niederschlag wird durch Natron zerlegt und das freie Alkaloïd in Benzol aufgenommen. Das Fällungsmittel bereitet man durch Eingiefsen von Jodkalium (272 g KJ gelöst in wenig Wasser) in eine Wismuthlösung (80 g Magisterium Bismuthi und 200 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,18). Durch starkes Abkühlen wird aus der Lösung der Salpeter entfernt und die Lösung dann bis zu 1 l verdünnt. Man bewahrt sie im Dunkeln auf (KRAUT, *A.* 210, 310). Zur Fällung der Alkaloïde benutzt man eine 2—5procentige Lösung derselben in Jodwasserstoffsäure. Die gefällten Doppeljodüre scheiden, beim Waschen mit Wasser, Wismuthoxyjodid ab; mit Alkohol lassen sie sich auswaschen. Sie lösen sich meist in kochendem Weingeist, namentlich auf Zusatz von etwas HJ. Am häufigsten entsprechen die Doppeljodüre der Formel $3NR_4J.2BiJ_3$. Verhalten der Jodwismuthlösung gegen verschiedene Alkaloïde: MAUGINI, *G.* 12, 155.

4. Kaliumplatincyanür (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). Dieses Salz bewirkt nur Fällungen mit den Salzen der Alkaloïde; die freien Alkaloïde werden nicht davon gefällt.

5. Rhodankalium und ein Metallsalz (z. B. $ZnSO_4$) (SKEY, *J.* 1868, 747). Die Niederschläge sind unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und werden durch Alkalien zerlegt.

6. Pikrinsäure (KEMP, *A.* 40, 317). Dieselbe fällt aber nicht alle Alkaloïde (vgl. HAGER, *Fr.* 9, 110; 21, 415). In vielen Fällen können die Alkaloïde übrigens doch als Pikrate quantitativ bestimmt werden (HAGER, *Fr.* 21, 590).

7. Ein Reagenz von allgemeinster Anwendbarkeit ist die Phosphormolybdänsäure (SONNENSCHEIN, *A.* 104, 45). Zur Darstellung derselben fällt man Ammoniummolybdat mit Natriumphosphat, löst den gut gewaschenen Niederschlag in warmer Sodalösung, verdunstet die Lösung zur Trockne und glüht den Rückstand. Färbt sich derselbe hierdurch, so befeuchtet man ihn mit Salpetersäure und wiederholt das Glühen. Die Salzmasse wird nun mit Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren Reaktion hinzugefügt und so viel Wasser zugegeben, dass auf 1 Thl. Salzmasse 10 Thle. Lösung kommen. Die Phosphormolybdänsäure ist dadurch ein werthvolles Reagenz auf Alkaloïde, dass die Fällungen in sauren Lösungen vorgenommen werden können und daher sofort ziemlich reine Alkaloïde liefern. Ferner werden durch dieses Reagenz alle Alkaloïde gefällt, und ist es dadurch möglich geworden, auch die früher unbekannten, leicht löslichen Alkaloïde zu isoliren. Aus den Niederschlägen gewinnt man die freien Alkaloïde durch Behandeln der Niederschläge mit $BaCO_3$.

8. Statt der Phosphormolybdänsäure kann in den meisten Fällen die wohlfeilere Phosphorwolframsäure zum Fällen der Alkaloïde benutzt werden (SCHEIBLER, *Fr.* 12, 315). Man nimmt die Fällung in schwefelsauren Lösungen, mit einer Lösung von Phosphorwolframsäure in Soda, vor und zerlegt die Niederschläge durch Baryt.

9. Endlich verdient noch erwähnt zu werden, dass Kohle (namentlich Thierkohle) aus wässrigen Lösungen viele Alkaloïde aufnimmt. Durch Alkohol, $CHCl_3$ u. s. w. kann man der Kohle das Alkaloïd entziehen.

Diagnose flüchtiger Basen: OECHSNER, *Bl.* 49, 892.

Die Alkaloïde verbinden sich direkt mit Säuren. Ihre jodwasserstoffsauren Salze sind ausgezeichnet durch das Vermögen, direkt Jod aufzunehmen und unlösliche Superjodide zu bilden, ganz wie die Jodüre der (künstlich dargestellten) Ammoniumbasen. Alle diese Verbindungen sind gefärbt und polarisiren das Licht wie Turmalin (JÖRGENSEN, *Z.* 1869, 676). WAGNER (*J.* 1861, 867; *Z.* 1866, 448) empfiehlt, eine Lösung von Jod (in Jodkaliumlösung) zum Titriren der Alkaloïde anzuwenden. Die Superjodide der Hydrojodide sind in Aceton leicht löslich, und eignet sich daher eine Jodlösung zum Trennen der Alkaloïde von Glykosiden und Albuminaten. Man fällt die neutrale (oder schwach alkalische) Lösung der Alkaloïde durch Jodlösung (12,7 g Jod und 60 g KJ in 1 l) filtrirt, nach mehrstündigem Stehen, durch ein Asbestfilter und löst den, mit Wasser gewaschenen, Niederschlag in Aceton. Die Acetonlösung wird nacheinander mit Kalilauge und Säure übersättigt, dann mit Wasser vermischt, und das Aceton, durch gelindes Erwärmen, verjagt. Man fügt nun einige Tropfen $Na_2S_2O_3$ hinzu, übersättigt schwach mit Soda und schüttelt mit $CHCl_3$ (resp. Fuselöl u. s. w.) aus (KIPPENBERGER, *Fr.* 35, 414; vgl. *Fr.* 34, 295; 35, 10).

Charakteristisch für manche Alkaloïde ist, dass sie beim Kochen mit einer wässrigen Ueberchlorsäurelösung (spec. Gew. = 1,13—1,14) eine rothe Lösung geben, die durch besondere Absorptionsstreifen ausgezeichnet ist (FRAUDE, *B.* 12, 1558).

Nachweis der Alkaloïde durch Erhitzen derselben mit Phosphorsäure (oder H_2SO_4) und darauf folgendes Behandeln mit Kali: ARNOLD, *Fr.* 23, 228, — vermittelst Vanadinsäure (1 Thl. vanadinsaures Ammoniak gelöst in 200 Thln. Schwefelsäuremonohydrat):

Mandelin, *Fr.* 23, 235; mit selenigsaurem Ammoniak, gelöst in Vitriolöl: Lafon, Ferreira, *Bl.* [3] 6, 86.

Viele Alkaloïde liefern, beim Erhitzen mit Kali, eine charakteristisch gefärbte Schmelze: Lenz, *Fr.* 25, 29.

Quantitative Bestimmung der Alkaloïde: Grandval, Lajoux, *Bl.* [3] 11, 189; Keller, *Fr.* 32, 262; 34, 111: Kippenberger, s. o. Titrimetrische Bestimmung mit Jodlösung: Kippenberger, *Fr.* 35, 464.

Die Alkaloïde verhalten sich im allgemeinen wie Alkoholbasen. Viele von ihnen sind als sekundäre oder tertiäre Basen aufzufassen, da in ihnen Wasserstoff durch Alkyle vertreten werden kann. Ist das Alkaloïd eine tertiäre Base, so gelingt es natürlich nur einmal, ein Alkyljodid anzulagern. Mit Acetaldehyd, Oenanthaldehyd und Benzaldehyd verbinden sich die Pflanzenalkaloïde nicht (Schiff, *B.* 11, 834). Viele von den Alkaloïden sind als Derivate (Wasserstoffadditionsprodukte) des Pyridins C_4H_5N und Chinolins C_9H_7N zu betrachten. So liefern (z. B. Chinin, Cinchonin) bei der Oxydation u. s. w. direkt Pyridin- oder Chinolincarbonsäuren. Wie jene Basen verbinden sich auch viele Alkaloïde mit Chlorjod zu hellgelben, schwer löslichen Additionsprodukten, und zwar lagert sich meist auf je 1 Pyridinkern 1 Mol. Chlorjod an (Dittmar, *B.* 18, 1614).

1. Abrotin $C_{21}H_{22}N_2O$. *V.* In Artemisia abrotanum L. (Giacosa, *J.* 1883, 1356). — Krystallpulver oder kleine Nadeln. Wenig löslich in heifsem Wasser; die Lösung fluorescirt blau. — $C_{21}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Schwer löslich. — $(C_{21}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Nadeln.

2. Alkaloïde in **Achillea moschata.** *V.* In Achillea millefolium (Zanon, *A.* 58, 21); in Ach. moschata (Planta, *A.* 155, 153).

1. **Achilleïn** $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$. *D.* Das vor der Blüthe gesammelte Kraut („Iva"), ohne Wurzeln, wird mit Wasser destillirt, das erhaltene Extrakt eingedickt und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen. Man verdunstet den Alkohol und fällt aus dem Rückstande, durch Zusatz von Wasser, Moschatin. Das Filtrat digerirt man mit $Pb(OH)_2$, filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S und dampft ein (Planta). — Braunrothe Masse; sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt stark bitter. Wird nicht gefällt durch Bleisalze. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Zucker, NH_3 (?) und

Achilletin $C_{11}H_{17}NO_4$. Dunkelbraunes Pulver (Planta). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Schmeckt nicht bitter.

2. **Moschatin** $C_{21}H_{27}NO_7$. *D.* Siehe Achilleïn (Planta). — Pulver. Kaum löslich in Wasser, etwas löslich in absolutem Alkohol. Schmeckt bitter.

3. Alkaloïde in **Aconitumarten.**

Ueber Aconitumalkaloïde s. Mandelin, *J.* 1885, 1720.

1. **Aconitin, Acetylbenzoylakonin** $C_{34}H_{47}NO_{11} = (CH_3O)_4C_{21}H_{27}O_5(C_2H_3O,C_7H_5O)$ oder $= C_{35}H_{47}NO_{13}$ (?). *V.* In der Wurzel von Aconitum Napellus (Geiger, Hesse, *A.* 7, 276; Planta, *A.* 74, 275; Jürgens, *J.* 1885, 1722). — *B.* Anhydroakonitin entsteht beim Erhitzen von Aconin mit Aethylbenzoat (+ Alkohol) auf 130° (Dunstan, Passmore, *Soc.* 61, 402). — *D.* Die in gelinder Wärme getrocknete Wurzel wird mit Fuselöl extrahirt, das Fuselöl dann mit verd. H_2SO_4 geschüttelt und die saure Lösung durch Soda gefällt. Man löst das gefällte Aconitin in verd. HCl und fällt, durch $AuCl_3$, zunächst Beimengungen aus, dann, durch mehr $AuCl_3$, das Aconitin. Das Goldsalz desselben wird durch Schwefelwasserstoffwasser zerlegt (Dunstan, Ince, *Soc.* 59, 276; Dunstan, Umney, 61, 385; vgl. Duquesnel, *Bl.* 16, 342; Wright, *Soc.* 31, 150; Wright, Luff, *Soc.* 33, 325). — Rhombische oder hexagonale Tafel; trimetrische (Tutton, *Soc.* 59, 288; Traube, *B.* 27, 721) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 193—194° (Ehrenberg, Purfürst, *J. pr.* [2] 45, 605). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 197—198° (Freund, Beck, *B.* 27, 721). Zerfällt, beim Schmelzen, in Pyroaconitin und Essigsäure. 1 Thl. löst sich bei 22° in 4431 Thln. Wasser (D., U., *Soc.* 61, 391). 1 Thl. löst sich bei 22—24° in 63,9 Thln. absolutem Aether, in 37,04 Thln. absoluten Alkohol, in 5,5 Thln. Benzol (Jürgens). Unlöslich in Ligroïn. Für eine 3procentige, alkoholische Lösung ist bei 23° $[\alpha] = +11°$; die Salze sind linksdrehend. Die kleinste Menge des Alkaloïds oder seiner Salze auf die Zunge gebracht, bewirkt, nach einigen Minuten, ein Jucken und Prickeln (charakteristisch). Aeufserst giftig. Reagirt schwach basisch; bildet gut krystallisirende Salze. Mit Essigsäure- oder Benzoësäureanhydrid wird direkt Acetyl- resp. Benzoylapoaconitin gebildet. Beim Erhitzen mit HJ entstehen 4 Mol. CH_3J, Benzoësäure u. s. w. (Ehrenberg, Purfürst). Zerfällt, bei

längerem Kochen, zunächst in Pikroaconitin und Essigsäure und daneben in Benzoësäure und Acetylaconin. Zerfällt, beim Erhitzen mit Holzgeist auf 125°, in Essigsäure und Methylbenzaconin.

Ac = $C_{34}H_{47}NO_{11}$. — Ac.HCl + 3 oder $3^1/_2H_2O$. — Ac.$AuCl_3$. Schmelzp.: 129° (kor.) (DUNSTAN, INCE). Aeufserst löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Ac.HCl.$AuCl_3$. — α-Salz. Scheidet sich in Nadeln ab, wenn das frisch gefällte, amorphe Salz in Aceton gelöst und die Lösung mit wenig Wasser versetzt wird. Hält $3H_2O$ (FREUND, BECK, *B.* 27, 725). Schmilzt bei 135°, unter Zersetzung (DUNSTAN, JOWETT, *Soc.* 63, 995). — β-Salz. Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. $C_2H_5.OH$, in goldgelben Nadeln, die bei 134—135° schmelzen; das alkoholfreie Salz schmilzt bei 151—152° (F., B.). — γ-Salz. Entsteht beim Versetzen der Lösung des β-Salzes in $CHCl_3$ mit Aether (D., Jow.). Prismen. Schmelzp.: 176° (kor.). Wird es aus wässrigem Aceton umkrystallisirt, so geht es in das α-Salz und beim Umkrysallisiren aus starkem Alkohol in das β-Salz über. Das β- und γ-Salz gehen, beim Schmelzen, in das α-Salz über. — Ac.HBr + $2^1/_2H_2O$. Monokline Tafeln (JÜRGENS). Schmilzt, wasserfrei, bei 163°. Für eine 2procentige, wässrige Lösung ist $[\alpha]_D = -30{,}47°$ (D., J.). — Ac.HJ + $3^1/_2H_2O$. Monokline Krystalle. — Ac.HNO_3 + $5^1/_2H_2O$ (F., B.). — 2Ac.$3HNO_3$. Grofse Krystalle. — Das Rhodanat schmilzt bei 190—195° (FREUND, NIEDERHOFHEIM, *B.* 20, 855).

Beim Versetzen einer ätherischen Aconitinlösung mit Brom entsteht das Salz $C_{33}H_{46}BrNO_{12}$.HBr (?) und ebenso mit Jod das Salz $C_{33}H_{46}JNO_{12}$.HJ (?) (JÜRGENS).

Jodmethylat $C_{34}H_{47}NO_{11}.CH_3J$. Schmelzp.: 219,5° (kor.) (DUNSTAN, PASSMORE, *Soc.* 61, 404).

Diacetylaconitin $C_{38}H_{51}NO_{13} = C_{34}H_{45}NO_{11}(C_2H_3O)_2$ (?). *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Aconitin mit Acetylchlorid, in der Kälte (DUNSTAN, CARR, *Soc.* 67, 462). — Krystallinisch. Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Triacetylaconitin $C_{40}H_{53}NO_{14} = C_{34}H_{44}NO_{11}(C_2H_3O)_3$ (?). Bei eintägigem Stehen von Aconitin mit überschüssigem Acetylchlorid (D., C.). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 207°. Schwer löslich in Aether.

Anhydroaconitin, Apoaconitin $C_{33}H_{43}NO_{11}$ (?). *B.* Beim 4stündigen Erhitzen von Aconitin mit gesättigter Weinsäurelösung, im Rohr, auf 100—110° (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 324; DUNSTAN, INCE, *Soc.* 59, 284). Man entfernt die ausgeschiedene Benzoësäure durch Aether und fällt dann mit Soda. Das gleichzeitig gebildete Aconin bleibt in Lösung. — Krystalle. Schmelzp.: 185—186°. Löslich in Aether. Ebenso giftig wie Aconitin. — $C_{33}H_{43}NO_{11}.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 141° (DUNSTAN, INCE). Krystallisirt auch mit 1 H_2O und schmilzt dann bei 129°. Wird dieses wasserhaltige Salz aus verd. Alkohol umkrystallisirt, so geht es in Aconitin-Goldsalz über. — $C_{33}H_{43}NO_{11}.AuCl_3$. Schmelzp.: 147,5° (D., J.). — $C_{33}H_{43}NO_{11}$.HBr + $2^1/_2H_2O$. In Wasser löslicher als das Hydrobromid des Aconitins.

Acetylapoaconitin $C_{35}H_{45}NO_{12} = C_{33}H_{42}(C_2H_3O)NO_{11}$. *B.* Aus Aconitin und Essigsäureanhydrid bei höchstens 190° (WRIGHT, LUFF). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 180—181°. Leicht löslich in Säuren, mit ihnen amorphe Salze bildend.

Benzoylapoaconitin $C_{40}H_{47}NO_{12} = C_{33}H_{42}(C_7H_5O)NO_{11}$. *B.* Aus Aconitin oder Aconin und Benzoësäureanhydrid (WRIGHT, LUFF). — Undeutlich krystallinisch. Erweicht gegen 130°. Bildet amorphe Salze; das Nitrat ist nahezu unlöslich.

2. **Benzoylaconin, Napellin, Pikroaconitin** ($C_{31}H_{43}NO_{11}$ oder $C_{32}H_{45}NO_{10}$ oder $C_{33}H_{45}NO_{12}$ (?). *V.* In den Wurzeln von Aconitum Napellus (WRIGHT, *Soc.* 31, 146; DUNSTAN, HARRISON, *Soc.* 63, 444; 65, 174; vgl. 61, 385). — *B.* Aconitin zerfällt, beim Erhitzen mit verd. HBr, aber nicht mit konc. HBr, theilweise in Pikroaconitin (DUNSTAN, CARR, *Soc.* 63, 992; 65, 290) und Essigsäure (FREUND, BECK, *B.* 27, 434). — *D.* Der ausgepresste Saft der Wurzel wird durch Essigsäure von Albuminaten befreit, dann mit $NaHCO_3$ übersättigt und mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt. Man verdunstet die Chloroformlösung, übergiefst den Rückstand mit (nicht zu viel) HBr (von 5%) und fällt die filtrirte Lösung durch NH_3. Aether entzieht jetzt der Flüssigkeit Aconitin. Hierauf werden durch $CHCl_3$ Napellin u. s. w. ausgezogen. Man verdunstet die Chloroformlösung, löst den Rückstand in möglichst wenig Salzsäure (von 5%), neutralisirt die Lösung genau mit NH_3 und engt ein. Es krystallisirt zunächst salzsaures Napellin, das man durch NH_3 zerlegt. Man kocht 50 g Aconitin, in Portionen von je 10 g, mit je 200 ccm Wasser 6—7 Stunden lang, vereinigt die 5 Portionen und dampft auf 250 ccm ein. Nach 12stündigem Stehen hat sich Pikroaconitinbenzoat abgeschieden. Man filtrirt und dampft das Filtrat etwas ein. Nach eintägigem Stehen scheiden sich Pikroaconitin-Benzoat und -Acetat ab (FREUND, BECK, *B.* 27, 726). — Amorph. Schmilzt gegen 125°. Schmitzt wasserfrei bei 150—165° (F., B.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Für eine

alkoholische Lösung ($c = 7{,}86$; $t = 15^0$) ist $[\alpha]_D = 4{,}48$. Zerfällt, beim Kochen, mit Natronlauge, in Benzoësäure und Aconin. Viel weniger giftig als Aconitin. — $C_{33}H_{45}NO_{12}$.HCl + H_2O. Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 268° (kor.). Schmilzt zuweilen auch bei 217°. Schmeckt bitter. Bewirkt ein Prickeln auf der Zunge (Unterschied von Aconitinsalz). Bei $c = 1$, $t = 15^0$ ist $[\alpha]_D = -28{,}74^0$. — $C_{33}H_{44}NO_{12}$.AuCl$_2$. Gelber Niederschlag, erhalten aus dem Hydrochlorid und $AuCl_3$. Wird aus Alkohol (+ Ligroïn) in fast farblosen Krystallen erhalten, die bei 204°, unter Zersetzung schmelzen. — $C_{32}H_{46}NO_{10}$.HCl.AuCl$_3$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 125 bis 135° (F., B.). — $C_{32}H_{45}NO_{10}$.HBr (bei 130°). Feine Nadeln. Schmelzp.: 282°. — $C_{32}H_{45}NO_{10}$.HJ (bei 110°). Schmelzp.: 204—205° (F., B.). — Benzoat $C_{32}H_{45}NO_{10}.C_7H_6O_2$ (bei 110°). Nadeln. Schmelzp.: 203—204° (F., B.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Diacetylderivat $C_{35}H_{47}NO_{13} = C_{31}H_{41}NO_{11}(C_2H_3O)_2$. *D.* Beim Behandeln einer Lösung von Benzoylaconin in $CHCl_3$ mit wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid, in der Kälte (DUNSTAN, CARR, *Soc.* 67, 459). — Amorph. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Triacetylderivat $C_{37}H_{49}NO_{14} = C_{31}H_{40}NO_{11}(C_2H_3O)_3$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von Benzoylaconin in $CHCl_3$ mit Essigsäureanhydrid auf 100° (D., C.; FREUND, BECK, *B.* 27, 732). — Säulen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 255—256°.

Tetracetylbenzoylaconin $C_{39}H_{51}NO_{15} = C_{31}H_{39}NO_{11}(C_2H_3O)_4$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoylaconin mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (D., C.). — Schmelzp.: 211°. — $C_{39}H_{51}NO_{15}$.HCl.AuCl$_3$. Schmelzp.: 225°.

Methylbenzoylaconin $C_{32}H_{45}NO_{11}$. *B.* Aconin zerfällt, beim Erhitzen mit Holzgeist auf 125°, in Essigsäure und Methylbenzoylaconin (DUNSTAN, TICKLE, JACKSON, *Proceed. chem. soc.* Nr. 168, S. 159). $C_{33}H_{45}NO_{12} + CH_3.OH = C_{32}H_{45}NO_{11} + C_2H_4O_2$. — Schmelzpunkt: 210—211°.

3. **Aconin** $C_{26}H_{41}NO_{11}$ oder $C_{25}H_{41}NO_9$ oder $C_{24}H_{39}NO_{10}$ (?). *V.* In der Wurzel von Aconitum Napellus (DUNSTAN, WINNEY, *Soc.* 61, 393). — *B.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Erhitzen von Aconitin mit Wasser, auf 140°, oder beim Kochen desselben mit Alkalien oder Säuren. Am glattesten erfolgt die Spaltung durch alkoholisches Kali (WRIGHT, LUFF; DUNSTAN, PASSMORE, *Soc.* 61, 400). $C_{33}H_{45}NO_{12} + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{26}H_{41}NO_{11}$. Ebenso aus Napellin (DUNSTAN, HARRISON, *Soc.* 63, 448). Das Acetylderivat findet sich in der vom Pikroaconitin-Benzoat und -Acetat abfiltrirten Mutterlauge von der Darstellung des Pikroaconitins (FREUND, BECK, *B.* 27, 730). — Zerfließlicher Firniss. Schmilzt gegen 140°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absolutem Aether und Ligroïn, schwer löslich in $CHCl_3$. Rechtsdrehend. Die Salze sind linksdrehend. Schmeckt äußerst bitter. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Wird nur in sehr koncentrirter Lösung durch KOH gefällt. — $C_{25}H_{41}NO_9$.HCl + $2H_2O$ (?). Rhomboëdrische, glänzende Krystalle. Schmilzt, wasserfrei, bei 190°, unter Zersetzung (F., B.), bei 175,5° (D., P., *Soc.* 61, 399). Linksdrehend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{26}H_{41}NO_{11}$.HCl.AuCl$_3$. Gelber, flockiger Niederschlag. In Wasser löslicher als das Aconitinsalz. — $C_{26}H_{41}NO_{11}$.HJ.HgJ$_2$. Weißer, flockiger Niederschlag. — $7C_{26}H_{41}NO_{11}.H_2SO_4$ (?).

Tetracetylaconin $C_{32}H_{47}NO_{14} = C_{24}H_{35}NO_{10}(C_2H_3O)_4$. *B.* Bei 36stündigem Stehen von salzsaurem Aconin mit Acetylchlorid, gelöst in $CHCl_3$ (DUNSTAN, CARR, *Proceed. chem. soc.* Nr. 155, 178). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 196°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dibenzoylaconin $C_{38}H_{47}NO_{12} = C_{24}H_{37}NO_{10}(C_7H_5O)_2$. *B.* Beim Stehen einer Lösung von Aconin und (1 Mol.) Benzoësäureanhydrid in $CHCl_3$ (DUNSTAN, CARR). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 265°. — $C_{38}H_{47}NO_{12}$.HCl.AuCl$_3$. Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 212°. — $C_{38}H_{47}NO_{12}$.HBr. Schmelzp.: 261°.

Pyroaconitin $C_{31}H_{41}NO_{10}$. *B.* Beim Schmelzen von Aconitin (DUNSTAN, CARR, *Soc.* 65, 177). $C_{33}H_{45}NO_{12} = C_{31}H_{41}NO_{10} + C_2H_4O_2$ (Essigsäure). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 167,5° (kor.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von Säuren oder Alkalien in Benzoësäure und Pyroaconin zerlegt. Inaktiv. — $P = C_{31}H_{41}NO_{10}$. — P.HCl. Rosetten (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 248,8° (kor.). — P.HBr. Krystalle. Schmelzp.: 280° (kor.). — P.HJ. Prismen. Schmelzp.: 220,5° (kor.).

Triacetylpyroaconitin $C_{37}H_{47}NO_{13} = C_{31}H_{38}NO_{10}(C_2H_3O)_3$. *B.* Aus salzsaurem Pyroaconitin und Acetylchlorid, in der Kälte (DUNSTAN, CARR, *Soc.* 67, 463). — Krystallinisch. Schmelzp.: 204°.

Pyroaconin $C_{24}H_{37}NO_9$. *B.* Beim Auflösen von Pyroaconitin in Alkalien (DUNSTAN, CARR, *Soc.* 65, 178). $C_{31}H_{41}NO_{10} + H_2O = C_{24}H_{37}NO_9 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). — Amorph. Leicht löslich in Wasser und Aether. $[\alpha] = -91^0$. — $C_{24}H_{37}NO_9$.HCl + H_2O. Würfel.

Schmelzp.. 154° (kor.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Für c = 2 ist $[\alpha]_D = -102°$.

4. **Pseudoaconitin, Acetylveratrylpseudoaconin, Acetylveratroylanhydroaconin** $C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O = CH_3.CO.C_{25}H_{37}NO_8.CO.C_6H_3(OCH_3)_2 + H_2O$ (?). *V.* In der Wurzel von Aconitum ferox (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 151). — *D.* Die Wurzel wird mit Alkohol und etwas Schwefelsäure (0,05 %, vom Gewichte des Alkohols) ausgezogen, der Auszug verdunstet, dann mit NH_3 gefällt und der Niederschlag in Aether gelöst. Das auskrystallisirte Pseudaconitin wird aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn umkrystallisirt. — Nadeln oder sandige Krystalle, mikroskopische Tafeln; scheidet sich, bei raschem Verdunsten (besonders der alkoholischen Lösungen), firnissartig ab. Verliert bei 80° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 201° (DUNSTAN, CARR, *Proceed. chem. soc.* No. 154, 154); 210—212° (FREUND, NIEDERHOFHEIM, *B.* 29, 854). Ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, unlöslich in Wasser. In Alkohol und Aether leichter löslich als Aconitin. Wenig löslich in Kalilauge, etwas leichter in NH_3 und Soda. Zerfällt oberhalb 200° in Essigsäure und Pyropseudoaconitin. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in Essigsäure, wenig Veratrumsäure und Pikropseudoaconitin. Beim Erhitzen von Pseudoaconitinsulfat mit Wasser, im Rohr, erfolgt Spaltung in Essigsäure und Veratrylpseudoaconin. Beim Erhitzen mit alkoholischem Natron, im Rohr, auf 100° tritt Spaltung in Pseudoaconin, Essigsäure und Dimethylätherprotokatechusäure ein. Erhitzt man auf 140°, so werden Dimethylätherprotokatechusäure und Apopseudoaconin gebildet. Mineralsäuren bewirken eine Spaltung in Wasser und Apopseudoaconitin, während mit Essigsäure Acetylapopseudoaconitin gebildet wird. — Die Salze des Pseudoaconitins sind meist amorph, nur das Nitrat krystallisirt. — $C_{36}H_{49}NO_{12}.HCl.AuCl_3$ (bei 105°). Niederschlag; goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 236—238° (FR., N.). — $C_{36}H_{49}NO_{12}.HJ$ (bei 105°). Säulen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 215—217° unter Zersetzung. — $C_{36}H_{49}NO_{12}.HJ.HgJ_2$. Amorpher, flockiger Niederschlag. — $C_{36}H_{49}NO_{12}.NHO_3$. Mikroskopische Säulen, derbe Krystalle oder dünne Plättchen. Schmizt bei 185—186° unter Zersetzung (FR., N.). Hält $3H_2O$ (W., L.). — Das **Rhodanat** zersetzt sich bei 195—200°.

Apopseudoaconitin $C_{36}H_{47}NO_{11} + H_2O$. *B.* Entsteht, neben Dimethylätherprotokatechusäure und Pseudoaconin, beim Erhitzen von Pseudoaconitin mit verdünnten Mineralsäuren. Erhitzt man mit einer gesättigten, wässrigen Weinsäurelösung auf 100°, so entsteht nur Apopseudoaconitin (WRIGHT, LUFF). — Krystallisirt (aus Aether) in denselben Formen wie Pseudoaconitin. Schmilzt (wasserfrei) bei 102—103°. — $C_{36}H_{47}NO_{11}.HCl.AuCl_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). — Das **Nitrat** krystallisirt.

Acetylapopseudoaconitin $C_{38}H_{49}NO_{12} + H_2O = C_{36}H_{46}(C_2H_3O)NO_{11} + H_2O$. *D.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Pseudoaconitin mit 12 Thln. Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid auf 100° (WRIGHT, LUFF). — Krystallinisch. Schmilzt gegen 115°. In Alkohol und namentlich in Aether weniger löslich als Pseudoaconitin. Bildet ein gut krystallisirtes Nitrat; auch das Golddoppelsalz kann aus Alkohol in Krystallen erhalten werden.

Benzoylapopseudoaconitin $C_{43}H_{51}NO_{12} + H_2O = C_{36}H_{46}(C_7H_5O)NO_{11} + H_2O$. *B.* Aus Pseudoaconitin und Benzoësäureanhydrid (WRIGHT, LUFF). — Undeutlich krystallinisch. Löst sich in Säuren, mit diesen Verbindungen eingehend. — Das **Golddoppelsalz** krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Rosetten. — Das **Nitrat** krystallisirt.

Pikropseudoaconitin $C_{34}H_{47}NO_{11}$. *B.* Entsteht, neben Essigsäure, bei 6—8stündigem Kochen von 5 g gepulvertem Pseudoaconitin mit 100 ccm Wasser (FREUND, NIEDERHOFHEIM, *B.* 29, 855). Man versetzt das mit Aether überschichtete Produkt, unter Umschütteln, mit Soda. Zur Reinigung wird das Hydrojodid dargestellt. — Derbe Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 210°. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in Pseudoaconin und Veratrumsäure. — Das **Goldchloriddoppelsalz** ist leicht löslich in Alkohol (Unterschied vom Pseudoaconitin). — $C_{34}H_{47}NO_{11}.HJ$ (bei 100°). Säulen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 205—207° unter Zersetzung.

Pseudoaconin $C_{25}H_{39}NO_8$. *B.* Entsteht, neben Dimethylätherprotokatechusäure und Essigsäure, beim Erhitzen von Pseudoaconitin mit verdünnten Mineralsäuren oder besser mit alkoholischem Natron (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 160). Entsteht, neben Veratrumsäure, bei 5stündigem Kochen von Pikropseudoaconitin mit frisch bereiteter, gesättigter Kalilauge (FREUND, NIEDERHOFHEIM, *B.* 29, 857). Man engt das mit Wasser verdünnte Produkt ein und extrahirt den ausgeschiedenen Niederschlag mit $CHCl_3$. Die Chloroformlösung wird verdunstet und der Rückstand in heifsem Aceton gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung mit Aceton aus. — Hellgelber Firniss. Schmilzt im Wasserbade. Ziemlich leicht löslich in Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch und schmeckt bitter, bewirkt aber kein Prickeln auf der Zunge. Löslich in Aether. Bildet amorphe Salze. Kann auf 120—130° erhitzt werden ohne Gewichtsverlust. Reducirt Silber-

und alkalische Kupferlösung in der Hitze. — $C_{25}H_{39}NO_8.HJ.HgJ_2$. Weifser, amorpher Niederschlag.

Verbindung mit Aceton $C_{25}H_{39}NO_8 + C_3H_6O$. Trimetrische (TRAUBE, *B.* 29, 857) Tafeln. Schmilzt bei 86—87° unter Aufschäumen (FREUND, NIEDERHOFHEIM).

Apopseudoaconin $C_{27}H_{39}NO_8$(?). *B.* Entsteht, neben Protokatechudimethyläthersäure, beim Erhitzen von Pseudoaconitin mit alkoholischem Natron auf 140° (WRIGHT, LUFF). — Gleicht ganz dem Pseudoaconin.

Diacetylapopseudoaconin $C_{31}H_{43}NO_{10} = C_{27}H_{37}(C_2H_3O)_2NO_8$ (?). *B.* Aus Pseudoaconin und Essigsäureanhydrid bei 100° (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 330). — Amorpher Firniss. Schmilzt unter 100°. Wenig löslich in Wasser. Liefert nur amorphe Salze.

Dibenzoylapopseudoaconin $C_{41}H_{47}NO_{10} = C_{27}H_{37}(C_7H_5O)_2NO_8$ (?). *B.* Aus Pseudoaconin und Benzoësäureanhydrid (WRIGHT, LUFF). — Gleicht dem Diacetylderivat, ist aber in Wasser fast unlöslich.

Pyropseudoaconitin. *B.* Pseudoaconitin zerfällt oberhalb 200° in Essigsäure und Pyropseudoaconitin (DUNSTAN, CARR, *Proceed. chem. soc.* No. 154, 154). — Zerfällt, beim Verseifen, in Veratrumsäure und Pyropseudoaconin.

Veratrylpseudoaconin. *B.* Beim Erhitzen von Pseudoaconitinsulfat mit Wasser, im Rohr (DUNSTAN, CARR). — Schmelzp.: 181°. Zerfällt, beim Verseifen, in Veratrumsäure und Pseudaconin.

5. **Japaconitin** $C_{66}H_{88}N_2O_{21}$. *V.* In der Wurzel von Aconitum japonicum (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 35, 387). — *D.* Man erschöpft die Wurzel mit Alkohol und etwas Weinsäure (1 Thl. Säure auf 100 Thle. Alkohol) — doch dürfte dieser Säurezusatz überflüssig sein —, verdunstet das alkoholische Extrakt, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Man fällt nun das Extrakt mit Soda und schüttelt sofort mit Aether und die ätherische Lösung mit Weinsäure. Das Japaconitin geht in die Weinsäurelösung über und wird daraus durch Soda und Aether ausgezogen. Bei freiwilligem Verdunsten des Aethers krystallisirt das Alkaloïd aus; ein klebriges Alkaloïd bleibt gelöst. Das Japaconitin wird aus Aether umkrystallisirt. — Krystalle; löslich in Aether. Schmelzp.: 184—186°. Bleibt, beim Erhitzen mit koncentrirter, wässriger Weinsäurelösung auf 100°, unverändert. Wird von alkoholischem Kali leicht gespalten in Benzoësäure und Japaconin. Beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid wird Tetrabenzoyljapaconin gebildet. — $C_{66}H_{88}N_2O_{21}.2HBr + 5H_2O$. Krystalle. — Das Nitrat krystallisirt.

Japaconin $C_{26}H_{41}NO_{10}$. *B.* Beim Erhitzen von Japaconitin mit alkoholischem Kali (WRIGHT, LUFF). $C_{66}H_{88}N_2O_{21} + 3H_2O = 2C_{26}H_{41}NO_{10} + 2C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). — Gelblichweifser Firniss. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$; fast unlöslich in Aether. Gleicht ganz dem Aconin. — $C_{26}H_{41}NO_{10}.HJ.HgJ_2$.

Tetrabenzoyljapaconin $C_{54}H_{59}NO_{15} = C_{26}H_{39}(C_7H_5O)_4NO_{11}$. *B.* Beim Erhitzen von Japaconitin oder Japaconin mit Benzoësäureanhydrid auf 100° (W., L.). — Amorphe Flocken. Leicht löslich in Aether. Verbindet sich direkt mit Säuren; wird aus der Lösung in Weinsäure nicht durch Aether ausgezogen. — Das Nitrat ist undeutlich krystallinisch und fast unlöslich.

6. **Lycaconitin** $C_{27}H_{34}N_2O_6 + 2H_2O$. *V.* Neben Myoctonin in den Rhizomen und Wurzeln von Aconitum lycoctonum (DRAGENDORFF, SPOHN, *J.* 1884, 1394; vgl. HÜBSCHMANN, *J.* 1866, 483; FLÜCKIGER, *J.* 1870, 837). — *D.* Man extrahirt die Rhizomen und Wurzeln mit Alkohol, verdunstet den alkoholischen Auszug, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Dann übersättigt man die wässrige Lösung mit Soda und schüttelt erst mit Aether aus, der Lycaconitin aufnimmt, und dann mit $CHCl_3$, welches Myoctonin auflöst. — Amorph. Schmelzp.: 111—114°. Wenig löslich in Wasser und Aether; in jedem Verhältniss löslich in absolutem Alkohol, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. $[\alpha]_D = +31,5°$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entsteht u. a. die krystallisirte **Lycoctoninsäure** $C_{27}H_{18}N_2O_7$ (Schmelzp.: 146,1—148,6°). Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird eine **Base** $(C_{27}H_{47}N_2O_7)_2 + 3H_2O$ [Schmelzp.: 90,3—91,8°; $[\alpha]_D = +46,4°$]) gebildet. Brom erzeugt ein Tribromderivat — $(C_{27}H_{34}N_2O_6.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{27}H_{34}N_2O_6.HCl.AuCl_3$. — $C_{27}H_{34}N_2O_6.HNO_3 + 2H_2O$.

7. **Myoctonin** $C_{27}H_{34}N_2O_6 + 5H_2O$. *V.* und *D.* Siehe Lycaconitin (DRAGENDORFF, SPOHN). — Amorph. Schmelzp.: 143,5—144° (kor.).

4. Alkaloïde der **Alstoniarinde** (von Alstonia constricta — Melbourne) (HESSE, *A.* 205, 360).

1. **Alstonin, Chlorogenin** $C_{21}H_{20}N_2O_4 + 3^1/_2H_2O$. *D.* Das alkoholische Extrakt der Rinde wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Soda übersättigt und die filtrirte Flüssig-

keit mit Ligroïn ausgeschüttelt, welches Porphyrin, Porphyrosin und Alstonidin aufnimmt. Die wässrige Schicht wird dann mit Natron übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Man setzt zur Chloroformlösung Wasser und Essigsäure, destillirt das Chloroform ab und fällt aus dem Rückstand, durch Natron, Alstonin. — Braune, amorphe Masse. Schmilzt unter 100° und, nach dem Entwässern, bei etwa 195°. Löst sich, frisch gefällt, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol, sehr schwer in Aether. Starke Base; die Salze sind meist amorph; mehrere derselben sind in H_2O leicht löslich und werden durch einen Ueberschuss an Säure gefällt.

Salze: HESSE, *A. Spl.* 4, 48. — $(C_{21}H_{20}N_2O_4.HCl)_2.HgCl_2$. Gelber Niederschlag; löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{21}H_{20}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Bräunlichgelber Niederschlag (H., *A.* 205, 365). — $(C_{21}H_{20}N_2O_4)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag, löslich in reinem Wasser.

2. **Porphyrin** $C_{21}H_{25}N_3O_2$. *D.* Siehe Alstonin. Die Lösung des Porphyrins in Ligroïn wird mit Wasser und Essigsäure geschüttelt und die saure Lösung mit NH_3 gefällt. Den Niederschlag löst man in Aether und behandelt die Lösung mit Thierkohle, wodurch Alstonin und Porphyrosin entfernt werden. Man schüttelt hierauf die ätherische Lösung mit verdünnter Essigsäure, fällt die Lösung mit NH_3, trocknet den Niederschlag und löst ihn in Ligroïn. Ausbeute 0,03 %. — Amorphe, weifse Masse. Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zeigt, in saurer Lösung, blaue Fluorescenz. Löst sich in koncentrirter Salpetersäure mit Purpurfarbe und in chromsäurehaltiger Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe (vgl. HESSE, *A. Spl.* 4, 42). — $(C_{21}H_{25}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Niederschlag.

3. **Alstonidin.** *D.* Siehe Porphyrin. Der in Ligroïn schwer oder nicht lösliche Antheil des Porphyrins besteht wesentlich aus Alstonidin. Man löst denselben in wenig kochendem Alkohol und fügt verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion hinzu. Beim Erkalten krystallisirt Alstonidinsulfat. — Nadeln. Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether, Aceton, starkem Alkohol und in heifsem, verdünntem Alkohol. Die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter und fluorescirt blau. — Die Salze krystallisiren zum Theil sehr gut.

Die Rinde von Alstonia spectabilis *R. Brown* (Java, Molukken, Timor) hält viel Echitamin, daneben Ditamin, Echitenin, Alstonamin und Echicerin (vgl. Alkaloïde der Ditarinde) (HESSE, *A.* 203, 170).

5. Anagyrin $C_{14}H_{18}N_2O_2$. *V.* In allen Theilen, und besonders in den Samen von Anagyris foetida (HARDY, GALLOIS, *Bl.* 50, 626; vgl. REALE, *G.* 17, 325). — *D.* Man extrahirt die zerstofsenen Samen mit kaltem Wasser, fällt das Extrakt mit Bleiessig, entbleit das Filtrat durch H_2S und fällt dann durch $HgCl_2$. Den Niederschlag zerlegt man durch H_2S, filtrirt, neutralisirt das eingedampfte Filtrat mit K_2CO_3 und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. Der Chloroformlösung entzieht man die Base durch verd. Salzsäure. — Gelbliche, amorphe Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giftig. — $C_{14}H_{18}N_2O_2.HCl + 4H_2O$. Seideglänzende, zugespitzte Täfelchen. Sehr leicht löslich in Wasser und $CHCl_3$, weniger in Alkohol, schwer in Aether. $[\alpha]_D = -114°$. — $C_{14}H_{18}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Warzen. — $C_{14}H_{18}N_2O_2.HCl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

6. Alkaloïde der **Angusturarinde** (von Galipea Cusparia *St.-Hilaire*). Die Alkaloïde sind gröfstentheils im freien Zustande in der Rinde enthalten (KÖRNER, BÖHRINGER, *G.* 13, 363; BECKURTS, NEHRING, *B.* 25 [2] 200).

1. **Cusparin** $C_{19}H_{17}NO_3$. *D.* Man erschöpft die Rinde mit Aether, wäscht die ätherische Lösung mit Kalilauge und schüttelt dann mit Oxalsäure oder verdünnter H_2SO_4. Das ausgefällte Salz wird aus Alkohol umkrystallisirt, dann durch ein Alkali zerlegt und die freie Base aus Ligroïn umkrystallisirt (K., B.). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92°. Mäfsig löslich in Aether, viel leichter in Alkohol. — $(C_{19}H_{17}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag.

BECKURTS, NEHRING ertheilen dem Cusparin die Formel $C_{20}H_{19}NO_3$. Nach ihnen ist Cusparin leicht löslich in $CHCl_3$, Aether, Aceton und Benzol. Unterscheidet sich von den übrigen Basen durch die geringe Löslichkeit der Salze. — Salze: BECKURTS, *B.* 29 [2] 36. — $C_{20}H_{19}NO_3.HCl + 3H_2O$. — $(C_{20}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Schmelzp.: 179°. — $C_{20}H_{19}NO_3.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 190°. — $C_{20}H_{19}NO_3.HBr$. — $C_{20}H_{19}NO_3.HBr.Br_2$. Schmelzp.: 171°. — $C_{20}H_{19}NO_3.Br_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 236°. — $C_{20}H_{19}NO_3.HJ$. Schmelzp.: 186°. — $(C_{20}H_{19}NO_3)_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Nadeln.

Jodmethylat $C_{20}H_{19}NO_3.CH_3J$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 186° (B., N.). — $C_{20}H_{19}NO_3.CH_3Cl$. Schmelzp.: 190° (B., *B.* 29 [2] 36). — $(C_{21}H_{22}NO_3Cl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 210°. — $C_{21}H_{22}NO_3.Cl.AuCl_3$. Schmelzp.: 152—153°.

Durch Zerlegen des Jodmethylates mit Kali erhält man **Methylcusparin** $C_{20}H_{18}NO_3(CH_3) + \frac{1}{2}H_2O$, das in Nadeln krystallisirt und bei 190° schmilzt (BECKURTS). — $C_{21}H_{11}NO_3.HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $C_{21}H_{11}NO_3.HBr + 10H_2O$.

Jodmethylat $C_{20}H_{18}NO_3(CH_3).CH_3J$. Schmelzp.: 185° (B.).

Cusparinjodäthylat $C_{20}H_{19}NO_3.C_2H_5J$. Schmelzp.: 201° (BECKURTS, *B.* 29 [2] 36). — $C_{20}H_{19}NO_3.C_2H_5Cl$. Schmelzp.: 156°. — $(C_{22}H_{24}NO_3.Cl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 178°. — $(C_{22}H_{24}NO_3Cl).NO_3$. Schmelzp.: 190—191°.

2. **Cusparidin** $C_{19}H_{17}NO_3$. Nädelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 79° (BECKURTS, NEHRING). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $C_{19}H_{17}NO_3.HCl + 3H_2O$. — $(C_{19}H_{17}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 182°. — $C_{19}H_{17}NO_3.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 167°. — $C_{19}H_{17}NO_3.HBr$. — $(C_{19}H_{17}NO_3)_2.H_2SO_4$.

Jodmethylat $C_{19}H_{17}NO_3.CH_3J$. Hellgelbes Pulver. Schmelzp.: 149° (BECKURTS, NEHRING).

3. **Galipeïn** $C_{20}H_{21}NO_3$. *D.* Die Salze dieses Alkaloïds finden sich in den Mutterlaugen von der Darstellung der Cusparinsalze (KÖRNER, BÖHRINGER). — Durchsichtige Prismen (aus Aether oder Alkohol). Schmelzp.: 115,5°. — Die Salze sind viel löslicher, als jene des Cusparins. — $C_{20}H_{21}NO_3.HCl + 4H_2O$. Blättchen (BECKURTS, NEHRING). — $(C_{20}H_{21}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 174 bis 175°. — $C_{20}H_{21}NO_3.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 174—175° (B., N.). — $(C_{20}H_{21}NO_3)_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Große, gelbgrüne Prismen. Schmilzt bei 50° und zersetzt sich bei 100° unter Bildung einer neuen Base.

Jodmethylat $C_{20}H_{21}NO_3.CH_3J$. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 146° (BECKURTS, NEHRING).

4. **Galipedin** $C_{19}H_{19}NO_3$. Schmelzp.: 110° (BECKURTS, NEHRING). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{19}H_{19}NO_3.HCl + 3H_2O$. — $(C_{19}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 182°. — $C_{19}H_{19}NO_3.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 167°. — $C_{19}H_{19}NO_3.HBr$.

Jodmethylat $C_{19}H_{19}NO_3.CH_3J$. Krystallpulver. Schmelzp.: 142° (B., N.).

7. Anhalinalkaloïde.

1. **Anhalin** $C_{10}H_{17}NO$. *V.* In Anhalonium fissuratum (Mexiko) (HEFFTER, *B.* 27, 2976). — Prismen. Schmelzp. 115°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn, wenig in kaltem Wasser. Löslich in warmer HNO_3 mit gelber Farbe, die mit Kalilauge in Orangeroth übergeht. — $C_{10}H_{17}NO.NCl$. Sehr zerfließliche Täfelchen (aus Alkohol-Aether). — $(C_{10}H_{17}NO)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 197°. Aeußerst leicht löslich in Wasser. — Oxalat $(C_{10}H_{17}NO)_2.C_2H_2O_4$. Glänzende Tafeln. Aeußerst leicht löslich in Wasser.

2. **Pellotin** $C_{13}H_{19}NO_3$. *V.* In Anhalonium Williamsi (HEFFTER, *B.* 27, 2977). — *D.* Zur Darstellung eignet sich die Ausscheidung durch $HgCl_2$ (HEFFTER, *B.* 29, 217). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Ligroïn. Wird durch HNO_3 rothviolett gefärbt. Bei der Destillation mit Zinkstaub (im CO_2-Strom) entsteht Trimethylamin. Bei der Oxydation entsteht Oxalsäure. — $C_{13}H_{19}NO_3.HCl$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{13}H_{19}NO_3.HCl.HgCl_2$. Schmale Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(C_{13}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, farnwedelähnliche Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Jodmethylat $C_{14}H_{22}JNO_3 + H_2O = C_{13}H_{19}NO_3.CH_3J + H_2O$. Prismen (aus Fuselöl). Krystallisirt, aus Wasser, mit $2H_2O$. Schmelzp.: 198° (HEFFTER). — $C_{13}H_{19}NO_3.CH_3Cl$. Feine Nädelchen. Schmelzp.: 226.

Benzoylderivat $C_{20}H_{23}NO_4 = C_{13}H_{18}NO_3.C_7H_5O$. Oel (HEFFTER, *B.* 29, 217). — $(C_{20}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Körner. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_{20}H_{23}NO_4.HCl.AuCl_3$. Nädelchen (aus verd. HCl).

Methylpellotin $C_{14}H_{21}NO_3 = C_{13}H_{18}NO_3.CH_3$. **Jodmethylat** $C_{14}H_{21}NO_3.CH_3J$. *B.* Entsteht, neben Pellotinjodmethylat, bei einstündigem Erwärmen auf 100° von 1 Mol. Pellotin mit 2 Mol. CH_3J und 1 Mol. KOH, gelöst in Holzgeist (HEFFTER, *B.* 29, 218). Man verjagt den Holzgeist und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, wobei Methylpellotin-Jodmethylat ungelöst zurückbleibt. — Prismen. Schmelzp.: 225°. — Die mit Ag_2O dargestellte freie Base bildet äußerst hygroskopische Täfelchen. Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{14}H_{21}NO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyläther $C_{12}H_{17}NO_3 = C_{11}H_{12}N(OH)_2.OCH_3$. *B.* Entstand einmal bei mehrstündigem Erhitzen von Pellotin mit starker Salzsäure auf 120° (HEFFTER, *B.* 29, 320). — Pikrat $C_{12}H_{17}NO_3.C_6H_3N_3O_7$. Goldgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in heifsem Wasser.

3. **Mezcalin** $C_{11}H_{17}NO_3 = C_8H_8N(OCH_3)_3$. *V.* In Anhalonium Lewinii (Lophophora Lewinii *Rusby*) (HEFFTER, *B.* 29, 223). — *D.* Siehe Anhalonidin. — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und Alkohol, leicht in Wasser, schwer in Aether und Ligroïn. Wird durch Vitriolöl citronengelb gefärbt; beim Erwärmen geht die Farbe in violett über. Wird durch $NaNO_3$ (+ Vitriolöl) erst dunkelviolettroth, dann braun gefärbt. — $(C_{11}H_{17}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $(C_{11}H_{17}NO_3)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange, stark glänzende Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, kaum in Alkohol.

4. **Anhalonidin** $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_9NO(OCH_3)_2$. *V.* In Anhalonium Lewinii (HEFFTER, *B.* 29, 224). — *D.* Man extrahirt Anhalonium Lewinii wiederholt mit Alkohol (von 70%), und verjagt den Alkohol aus den filtrirten Auszügen. Der Rückstand wird mit NH_3 versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Im Filtrat davon wird durch $CHCl_3$ nur noch Mezcalin ausgezogen. Man verdunstet die ätherischen Auszüge, versetzt den Rückstand mit wenig Wasser und neutralisirt mit H_2SO_4. Die filtrirte Lösung wird eingeengt, wobei sich die Sulfate des Mezcalins und des Anhalonidins ausscheiden. Man trennt die beiden Basen durch $PtCl_4$ (das Anhalonidindoppelsalz ist bedeutend schwerer löslich in heifsem Wasser, als das Mezcalinsalz). — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 160°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Wasser. — $(C_{12}H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne, gelbrothe Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

5. **Anhalonin** $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{11}H_{12}NO_2(OCH_3)$. *V.* In Anhalonium Lewinii (HEFFTER, *B.* 29, 225). — *D.* Man versetzt die Mutterlauge der Sulfate des Mezcalins und des Anhalonidins (s. d.) mit $BaCl_2$ und engt die filtrirte Lösung ein; dabei scheidet sich salzsaures Anhalonin aus. — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 85,5°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$ und Ligroïn. — $C_{12}H_{15}NO_3.HCl$. Lange Primen. — $(C_{12}H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, mikroskopische Prismen. Schwer löslich in Wasser.

6. **Lophophorin** $C_{13}H_{17}NO_3$. *V.* In Anhalonium Lewinii (HEFFTER, *B.* 29, 226). — *D.* Man versetzt die Mutterlaugen von der Darstellung des Anhalonidins u. s. w. mit alkoholischer Sublimatlösung. Beim Stehen scheidet sich das Quecksilberchloriddoppelsalz des Lophophorins aus. — Giftiger als Mezcalin u. s. w. — $(C_{13}H_{17}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, goldgelbe Nadeln. Scheidet sich, aus konc. Lösungen, als amorphes, gelbes Pulver ab. Etwas löslich in Wasser und Alkohol.

8. **Arginin** $C_6H_{14}N_4O_2$. *V.* In den Cotyledonen etiolirter Lupinenkeimlinge (SCHULZE, STEIGER, *H.* 11, 44). In kleiner Menge in den Wurzeln von Brassica rapa, Helianthus tuberosus und Ptelea trifoliata (SCHULZE, *B.* 29, 354). In kleiner Menge im Runkelrübensafte (LIPPMANN, *B.* 29, 2651). — *B.* Bildet sich, neben anderen Körpern, bei 96stündigem Kochen von 300 g Hornsubstanz mit 750 ccm Salzsäure (von 20%) und etwas $SnCl_2$ (HEDIN, *H.* 20, 187). Entsteht, neben Histidin u. A., beim Kochen von Sturinsulfat mit verd. H_2SO_4 (KOSSEL, *H.* 22, 184). — *D.* Durch Kochen von Proteïnkörpern (Hornsubstanz, Leim, Conglutin, Albumin, Blutserum, Caseïn) mit (4 Thln.) Salzsäure und wenig Zinn (HEDIN, *H.* 21, 160). Man fällt mit 7000—8000 ccm Phosphorwolframsäurelösung (auf je 300 g Horn), zersetzt den entstandenen Niederschlag durch $Ba(OH)_2$, entfernt den überschüssigen Baryt durch schwaches Ansäuern mit H_2SO_4, und engt ein. Man entfernt die überschüssige H_2SO_4 durch Barytwasser und fällt, aus der alkalischen Lösung, durch $AgNO_3$ das Salz $AgNO_3.C_6H_{14}N_4O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. — Beim Erhitzen von Arginin mit überschüssigem Barytwasser entsteht Harnstoff (SCHULZE, LIKIERNICK, *B.* 24, 2702). Salpetrige Säure entwickelt Stickstoff. — $C_6H_{14}N_4O_2.HCl$. Glänzende, monokline (HAUSHOFER, *H.* 11, 53) Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Rechtsdrehend. Krystallisirt mit $1H_2O$ in Rhomboëdern (HEDIN). — $C_6H_{14}N_4O_2.HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Rechtsdrehend. Löslich in ca. 2 Thln. Wasser von 16°. — $C_6H_{14}N_4O_2.2HNO_3$ Nadeln. — $2C_6H_{14}N_4O_2 + Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$. Wird durch Auflösen von $Cu(OH)_2$ in einer Lösung des Nitrates bereitet. Dunkelblaue, monokline (HAUSHOFER, *H.* 11, 51) Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_{14}N_4O_2.AgNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4). Prismen. Löslich bei 16° in 81 Thln. Wasser, unlöslich in Alkohol (H.). — $C_6H_{14}N_4O_2.HNO_3 + AgNO_3$ (über H_2SO_4). Lange, feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Hält $\frac{1}{2}H_2O$. — $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 + CuSO_4 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Hellblaue Nadeln. Nicht ganz leicht löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_6H_{14}N_4O_2.C_6H_3(NO_2)_3O$ (bei 100°). Sehr dünne, goldgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

9. Aribin $C_{23}H_{20}N_4 + 8H_2O$. *V.* In der Rinde von Arariba rubra *Mart.* (Sickingia rubra *Schumann*), die (in Brasilien) zum Rothfärben der Wolle benutzt wird (RIETH, *Dissertation.* Göttingen, 1861). — *D.* Die Rinde wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung stark eingeengt, mit Soda nahezu neutralisirt und mit Bleizucker ausgefällt. Das Filtrat wird durch H_2S entbleit, mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Salzsäure und fällt aus der salzsauren Lösung, durch koncentrirte Salzsäure, salzsaures Aribin. — Krystallisirt, bei raschem Eindampfen der ätherischen Lösung, in wasserfreien, rhombischen Pyramiden, oder mit $8H_2O$ in vierseitigen, platten Säulen. Schmelzp.: 229°. Löslich in 7762 Thln. Wasser von 23°, leichter in heißem; sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Inaktiv. — $C_{23}H_{20}N_4.2HCl$. Feine Nadeln. — $C_{23}H_{20}N_4.2HCl.PtCl_4$. Niederschlag, aus hellgelben Nadeln bestehend. — $C_{23}H_{20}N_4.H_2SO_4$. — $C_{23}H_{20}N_4.2H_2SO_4$.

Diäthylaribinjodid $C_{23}H_{20}N_4(C_2H_5J)_2$. *D.* Aus Aribin und Aethyljodid (R.). — Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Liefert mit Silberoxyd das freie Diäthylaribin, das sich nicht weiter äthyliren lässt.

10. Aristolochin $C_{32}H_{22}N_2O_{13}$. *V.* In den reifen Samen von Aristolochia clematis, in den Wurzeln von Arist. rotonda oder Arist. longa (POHL, *B.* 25 [2] 635. Daraus durch Alkohol ausziehbar. — Orangefarbene Nadeln (aus Aether). Bräunt sich bei 215°. Unlöslich in Benzol, Ligroïn und CS_2. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether. Leicht löslich in Alkalien.

In der Wurzel von Aristolochia argentina fand HESSE (*B.* 29 [2] 38) u. A.:

a. **Aristolin** $C_{15}H_{28}O_3$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 265°. Schwer löslich in kaltem Ligroïn.

b. **Aristinsäure** $C_{18}H_{13}NO_7$. Grünlichgelbe Blättchen und Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 275°. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und in heißem Alkohol. — $K.C_{18}H_{12}NO_7 + 2H_2O$. Rothe Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_{19}H_{15}NO_7 = C_{18}H_{12}NO_7.CH_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 250°.

c. **Aristidinsäure** $C_{18}H_{13}NO_7$. Grüngelbe Nadeln. Schwärzt sich bei 230° und zersetzt sich bei 260°.

d. **Aristolsäure** $C_{15}H_{11}NO_7$ (?). Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 260—270°.

11. Artarin $C_{21}H_{23}NO_4$. *V.* In der Wurzelrinde von Xanthoxylon Senegalense *D. C.* (Artar-Root, Westküste von Afrika) (GIACOSA, SOAVE, *G.* 19, 315). — *D.* Man erschöpft die zerkleinerte Rinde mit Alkohol (von 94%), verdunstet den alkoholischen Auszug, übersättigt den Rückstand mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird abdestillirt und der Rückstand mit HCl gefällt. Das Hydrochlorid zerlegt man durch Natron. — Amorph. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 240°. Fast unlöslich in Wasser, etwas löslich in kochendem Alkohol (von 98%). Reagirt alkalisch. Die Salze sind meist goldgelb. — $C_{21}H_{23}NO_4.HCl + 4H_2O$. Sehr feine Nadeln, die das Krystallwasser über H_2SO_4 verlieren. Schmelzp.: 194°. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,514 Thle. wasserfreies Salz. Krystallisirt auch mit 2 und $3H_2O$. — $(C_{21}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmilzt nicht bei 290°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Das Nitrat schmilzt bei 212° und ist sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{21}H_{23}NO_4.H_2SO_4 + 2H_2O$. Ziemlich lösliche Krystalle. Schmelzp.: 240°.

12. Alkaloïde in der Quebrachoblancorinde von **Aspidosperma Quebracho** *Schlecht.* (HESSE, *A.* 211, 251). Die Rinde wird in Santiago als Fiebermittel benutzt. Die Alkaloïde sind darin meist an Gerbsäure gebunden. Aeltere Rinden halten weniger Alkaloïde (0,4%), als jüngere (bis zu 1,4%) (HESSE). Erkennung der Rinde: FRAUDE, *B.* 14, 319.

1. **Aspidospermin** $C_{22}H_{30}N_2O$ (FRAUDE, *B.* 11, 2190; 12, 1560). *D.* Die Rinde (3 Thle.) wird mit 10 Thln. Wasser und 0,1 Thl. Vitriolöl kalt extrahirt, die Lösung mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und dann mit Soda gefällt. Das in Lösung verbliebene Aspidospermin gewinnt man durch Fällen der Lösung mit Phosphorwolframsäure und Zerlegen des Niederschlages mit Baryt. Man zieht das gefällte Aspidospermin mit starkem Alkohol aus, entfärbt die Lösung durch Thierkohle, destillirt den meisten Alkohol ab und giebt zum Rückstande Wasser. Das ausgeschiedene Alkaloïd wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (FR.). — Die Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug verdunstet und der Rückstand, nach dem Uebersättigen mit NH_3, mit Aether oder $CHCl_3$ extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers

(oder $CHCl_3$) bleibt ein Gemisch von Basen, das man in wenig kochendem Alkohol löst. Beim Erkalten krystallisiren Aspidospermin und Quebrachin aus, die man in Alkohol löst und mit 1—2 Mol. HCl versetzt. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst Quebrachinsalz aus. Oder: Man löst das rohe Basengemisch in verdünnter Essigsäure und versetzt die Lösung, in der Wärme, mit NH_3, so dass sie noch sauer bleibt. Das gefällte Aspidospermin wird aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE). — Spiefsige Prismen oder zarte Nadeln. Schmelzp.: 205—206°. Löslich in 6000 Thln. Wasser von 14°; in 48 Thln. Alkohol (von 99 %) bei 14°; in 106 Thln. absoluten Aethers bei 14°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Ligroïn. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -100,2°$ (bei t = 15°, p = 2 in 97 procentigem Alkohol); — 83,6° (in $CHCl_3$, bei t = 15 und p = 2); — 61,6° (in Wasser und 3 Mol. HCl) (H.). Das Alkaloïd und besonders seine Salze schmecken bitter. Verreibt man sehr wenig des Alkaloïds mit einigen Tropfen Vitriolöl und bringt einige Körnchen PbO_2 hinzu, so färbt sich die Säure braun und dann kirschroth. Wendet man, statt des Bleisuperoxyds, einen Tropfen Kaliumdichromatlösung an, so entsteht eine braune Zone, die allmählich in Olivengrün übergeht. Beim Kochen von Aspidospermin mit Ueberchlorsäurelösung (spec. Gew. = 1,13—1,14) entsteht eine intensiv rothe Färbung, und die Lösung zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum (FRAUDE, *B.* 12, 1559). Aus salzsaurem Platinchlorid fällt Aspidospermin einen blauen Niederschlag. — Sehr schwache Base; die alkoholische Lösung reagirt neutral. Aus der Lösung der Salze kann ein Theil der Base durch Aether oder $CHCl_3$ ausgezogen werden. Die Salze krystallisiren schwer. — Reaktionen und Nachweis von Aspidospermin: DRAGENDORFF, *Fr.* 22, 149. — $3C_{22}H_{30}N_2O_2.4HCl$. Gleicht dem Sulfat (FRAUDE). — $(C_{22}H_{30}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag; färbt sich, beim Kochen mit Platinchloridlösung, tiefviolett (FR.). Blassgelber, amorpher Niederschlag, der $4H_2O$ enthält (H.). — $(C_{22}H_{30}N_2O_2)_2.H_2SO_4$. Durchscheinendes Harz; löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser (H.). — Das Chromat ist ein gelber Niederschlag, der an der Luft grün wird (FR.).

2. **Aspidospermatin** $C_{22}H_{28}N_2O_2$. *D.* Die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Aspidospermins und Quebrachins (s. o.) wird verdunstet, der Rückstand in Essigsäure gelöst und die Lösung mit $NaHCO_3$ gefällt. Das Nitrat versetzt man allmählich mit NH_3, so lange noch ein flockiger Niederschlag von Aspidosamin erfolgt, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Natron und schüttelt es mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Ligroïn ausgekocht. Hierbei bleibt Hypoquebrachin ungelöst. Das aus dem Ligroïn sich ausscheidende krystallisirte Aspidospermatin trennt man mechanisch von den mit ausgeschiedenen, amorphen Massen, wäscht es mit kaltem Alkohol und krystallisirt es aus Ligroïn um (HESSE, *A.* 211, 259). — Warzenförmig gruppirte, zarte Nadeln. Schmelzp.: 162°. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in reinem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97 %) und bei t = 15°, p = 2 ist $[\alpha]_D = -72,3°$. Verhält sich gegen $HClO_4$ wie Aspidospermin, giebt aber, in Alkohol gelöst, mit wenig $K_2Cr_2O_7$ keine Färbung. Schmeckt bitter. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Die Salze sind amorph. — Das salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Es giebt mit $AuCl_3$ und $PtCl_4$ gelbe, amorphe Niederschläge. — $(C_{22}H_{28}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$.

3. **Aspidosamin** $C_{22}H_{28}N_2O_2$. *D.* Das gefällte Aspidosamin (s. oben) wird wiederholt aus essigsaurer Lösung durch NH_3 gefällt und dann mit Ligroïn behandelt (HESSE). — Wird aus saurer Lösung, durch NH_3, als ein voluminöser, flockiger Niederschlag erhalten, der allmählich krystallinisch (?) wird. Fast unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr schwer löslich in Ligroïn, äufserst leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; bleibt beim Verdunsten dieser Lösungen amorph zurück. Schmelzp.: 100°. Löst sich in Vitriolöl mit bläulicher Farbe, die auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$ dunkelblau wird. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Färbt sich, beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung, fuchsinroth. Schmeckt bitter. Die alkoholische Lösung reagirt stark basisch. Wird aus den Salzen durch Aetzalkalien, NH_3 und Baryt, aber nicht durch $NaHCO_3$ gefällt. — $(C_{22}H_{28}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Blassgelber, amorpher Niederschlag.

4. **Hypoquebrachin** $C_{21}H_{26}N_2O_2$. *D.* Das rohe Hypoquebrachin (s. o.) löst man in Essigsäure, übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus (HESSE). — Gelber Firniss, der gegen 80° schmilzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich bald violett. Verhält sich gegen $HClO_4$ wie Aspidospermin. Schmeckt bitter. Starke Base; die Salze sind gelb, amorph, löslich in Wasser. — Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es giebt mit Na_2PtCl_6 einen gelben, amorphen Niederschlag $(C_{21}H_{26}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$, der

sich, frisch gefällt, in kochender Salzsäure mit braunrother Farbe löst; die Lösung scheidet, nach einiger Zeit, einen blauen Niederschlag ab.

5. **Quebrachin** $C_{21}H_{26}N_2O_3$. *D.* Siehe Aspidospermin (S. 783). Das salzsaure Quebrachin krystallisirt man wiederholt aus kochendem Wasser um, zerlegt es durch Soda und löst die freie Base in Alkohol (HESSE, *A.* 211, 265). — Zarte Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 214—216°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien; leicht löslich in kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, in Aether und Ligroïn, leicht in $CHCl_3$. Rechtsdrehend; bei t = 15° und p = 2 ist $[\alpha]_D = +62{,}5°$ (für die Lösung in Alkohol von 97%), und $= +18{,}6°$ (für $CHCl_3$). Die Lösung in Vitriolöl wird nach einigen Minuten bläulich. Auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$ wird dieselbe blau und dann rothbraun. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung gelb gefärbt. Die Lösungen des Quebrachins schmecken intensiv bitter; die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Wird aus den Salzen durch ätzende und kohlensaure Alkalien gefällt. — Die Salze krystallisiren leicht. Reaktionen und Nachweis von Quebrachin: DRAGENDORFF, *Fr.* 22, 151. — $C_{21}H_{26}N_2O_3.HCl$. Platte Nadeln oder kleine, sechsseitige Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(C_{21}H_{26}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Grofse Würfel oder kurze Prismen. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, schwer in Alkohol. — Oxalat $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2.C_2H_2O_4$. Kleine Nadeln; äufserst schwer löslich in kochendem Wasser oder Alkohol. — Tartrat $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2.C_4H_6O_6 + 6H_2O$. Atlasglänzende Tafeln und Blättchen, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — Citrat $(C_{21}H_{26}N_2O_3)_2.C_6H_8O_7$. Warzenförmig gruppirte, kleine Nadeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Wasser.

6. **Quebrachamin.** *D.* Findet sich, in sehr kleiner Menge, in der alkoholischen Mutterlauge des vom Quebrachin getrennten Aspidospermins (HESSE). — Langgestreckte, atlasglänzende Blätter. Schmelzp.: 142°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich, auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$, dunkelviolett. Färbt sich, beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung, gelb und dann gelblich roth. Schmeckt bitter. Reagirt alkalisch. — Das salzsaure Salz ist amorph.

7. **Paytin** $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$. *V.* In der weifsen Chinarinde von Payta (HESSE, *A.* 154, 287; vgl. *A.* 178, 252), die von einer Aspidosperma-Art herrührt (HESSE, *A.* 211, 280). — *D.* Die Rinde wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Soda und Aether behandelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Schwefelsäure, versetzt die saure Flüssigkeit mit NH_3, bis sie nur schwach sauer reagirt, und fällt mit KJ. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt und mit Soda und Aether behandelt. — Prismen (aus Alkohol). Verliert bei 130° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 156°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$. Verhält sich gegen Goldchlorid wie Chinamin. Giebt mit $PtCl_4$ einen dunkelgelben Niederschlag, der sich, beim Erwärmen, in Salzsäure mit braunrother Farbe löst; die Lösung wird bald blau und scheidet einen indigoblauen Niederschlag ab. Die Lösung in $HClO_4$ färbt sich, beim Kochen, fuchsinroth. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol und bei p = 0,45 (wasserfrei) ist $[\alpha]_D = -49{,}5°$ (HESSE, *A.* 196, 272). Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, indifferentes **Payton**, das in Nadeln und Blättchen sublimirt und sich leicht in Alkohol und Aether löst. — $C_{21}H_{24}N_2O.HCl$. Prismen; löslich bei 15° in 16,6 Thln. Wasser; leicht löslich in Alkohol. — $(C_{21}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelgelber, amorpher Niederschlag. — Das HJ-Salz bildet Prismen, die sich erheblich in kaltem Wasser lösen, aber gar nicht in Jodkaliumlösung.

Paytamin $C_{21}H_{24}N_2O$. *V.* Findet sich in kleiner Menge, neben Paytin, in der weifsen Rinde von Payta (?) (HESSE, *A.* 154, 293; *B.* 10, 2161). Ist ein Umwandlungsprodukt des Paytins (HESSE, *A.* 211, 280). Wird aus neutraler Lösung nicht durch KJ gefällt (Trennung von Paytin). — Amorph; leicht löslich in Aether. Giebt mit Goldchlorid Purpurfärbung, wie Chinamin. Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, kein Payton. Verhält sich gegen $HClO_4$ wie Paytin. Wird durch $PtCl_4$ gefällt. Die Salze sind amorph.

13. Atherospermin. *V.* In der Rinde von Atherosperma moschatum (ZEYER, *J.* 1861, 769). — Pulver. Schmeckt bitter. Schmelzp.: 128°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol; löslich in $CHCl_3$.

14. Atisin $C_{22}H_{31}NO_2$. *V.* In der Wurzel von Aconitum heterophyllum (Indien) (JOWETT, *Soc.* 69, 1519). — *D.* Man erschöpft die Wurzel durch ein Gemisch aus 1 Vol. Fuselöl

und 3 Vol. Holzgeist und destillirt den Auszug im Wasserbade ab. Der Rückstand wird von einer fettigen Ausscheidung abgegossen und dann wiederholt mit Schwefelsäure (von 1 %) ausgeschüttelt. Man schüttelt die saure Lösung mit $CHCl_3$, engt sie, nach dem Neutralisiren, auf dem Wasserbade ein, übersättigt dann mit Natron und schüttelt wiederholt mit Aether (oder $CHCl_3$) aus. Der ätherische, mit Wasser gewaschene Auszug wird fraktionnirt durch Natron gefällt, wobei zunächst Beimengungen ausgefällt werden. Die späteren Niederschläge neutralisirt man genau mit HCl, engt ein und krystallisirt das ausgeschiedene Hydrochlorid aus Wasser und dann aus Alkohol um (Jowett). — Wird, aus den Salzen, flockig gefällt. Hinterbleibt, beim Verdunsten der Lösungen, als ein Firniss. Für die alkoholische Lösung (c = 6,73; t = 19°) ist $[\alpha]_D = -19,6°$. Unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in Wasser, leicht in $CHCl_3$, Alkohol und Aether. Geht, durch Kochen mit alkoholischem Kali oder mit verd. H_2SO_4, in Atisinhydrat über. — Nicht giftig.

Salze: Jowett, *Soc.* 69, 1521. — At.HCl. Lange Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 296°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Für die wässrige Lösung (c = 1,69; t = 19°) ist $[\alpha]_D = +18,46°$. — $(At.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 229° (kor.), unter Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $At.HCl.AuCl_3$. Gelbes, amorphes Pulver. — At.HBr. Lange Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmilzt bei 273° (kor.), unter Zersetzung. Für die wässrige Lösung (c = 0,79; t = 15°) ist $[\alpha]_D = 24,3°$. — At.HJ. Tafeln. Schmilzt bei 279—281°, unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Für die wässrige Lösung (c = 0,18; t = 19°) ist $[\alpha]_D = +27,4°$. — $At.HNO_3$. Hexagonale Tafeln. Schmelzp.: 252° (kor.). Für die wässrige Lösung (c = 1,026; t = 18°) ist $[\alpha]_D = +28,3°$.

Atisinhydrat $C_{22}H_{33}NO_3$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Atisin mit alkoholischem Kali oder mit verd. H_2SO_4 (Jowett, *Soc.* 69, 1525). — Amorph. — Die Salze sind meist amorph. — $(C_{22}H_{33}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Schmilzt bei 236° (kor.). — $C_{22}H_{33}NO_3.HCl.AuCl_3$.

15. Atropin.

1. **i-Atropin, Daturin** $C_{17}H_{23}NO_3 = CH_3.N:C_5H_7.C_2H_4O.CO.CH(C_6H_5).CH_2.OH$. *V.* In Atropa Belladonna (Geiger, Hesse, *A.* 5, 43; 6, 44; Mein, *A.* 6, 67). In den Samen von Datura Stramonium (Geiger, *A.* 7, 272; Planta, *A.* 74, 246, 252; Ladenburg, *A.* 206, 279; E. Schmidt, *A.* 208, 196). In der Wurzel von Scopolia japonica (Schmidt, Henschke, *Privatmitth.*). Die jüngeren Wurzeln von Atropa Belladonna enthalten überhaupt kein Atropin, sondern Hyoscyamin. Dieses geht, bei der Verarbeitung durch Alkalien, in Atropin über (W. Will, *B.* 21, 1719). Hyoscyamin geht, durch 6stündiges Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes, in Atropin über (Schmidt, *B.* 21, 1829). In den älteren Wurzeln findet sich, neben Hyoscyamin, wenig Atropin (Schütte, *Privatmitth.*). Die reifen Früchte von Atropa Belladonna lutea enthalten nur Atropin (Schütte). — *B* Bei längerem Erwärmen von tropasaurem Tropin $C_8H_{15}NO.C_9H_{10}O_3$ mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade (Ladenburg, *A.* 217, 78). Bei 5stündigem Erhitzen auf 110° von Hyoscyamin oder bei mehrstündigem Stehen einer alkoholischen, mit etwas NaOH versetzten Lösung desselben (Will, *B.* 21, 1723). — *D.* Der Saft der kurz vor dem Blühen gesammelten Belladonna wird auf 80—90° erwärmt und je 1 l des Filtrates mit 4 g KOH und 30 g $CHCl_3$ geschüttelt. Man destillirt die Chloroformlösung ab, entzieht dem Rückstande, durch verdünnte Schwefelsäure, das Atropin, fällt die saure Lösung mit K_2CO_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Oder je 30 g des officinellen Belladonnaextraktes löst man in 100 g Wasser und giebt 2 g KOH und 15 g $CHCl_3$ hinzu (Rabourdin, *J.* 1850, 432). — Die getrockneten Belladonnablätter werden mit einer einprocentigen Weinsäurelösung ausgekocht, die Lösung eingedampft (bis auf 1 Thl. für je 5 Thle. Blätter) und das Extrakt mit der fünffachen Menge starken Alkohols bei 50° behandelt. Man verdunstet den alkoholischen Auszug zum Syrup, schüttelt den Rückstand mit Aether aus und zerlegt ihn dann durch Kali. Das freie Atropin wird in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit K_2CO_3 zerlegt. — Die trockenen Blätter halten mehr Atropin, als ein gleiches Gewicht Wurzeln (Lefort, *J.* 1872, 761). Zur Reinigung wird das Atropin aus der sauren Lösung durch K_2CO_3 fraktionnirt gefällt und der Niederschlag wiederholt aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt (Schmidt). Vgl. Hyoscyamin. Um Atropin von beigemengtem Hyoscyamin zu befreien, behandelt man es, in der Kälte, mit sehr verdünnter Alkalilauge, bis zur Konstanz des optischen Drehungsvermögens (Will, Bredig, *B.* 21, 2797).

Reaktionen des Atropins: Schmidt. — Verdunstet man etwas Atropin mit rauchender Salpetersäure, im Wasserbade, zur Trockne und übergiefst den Rückstand mit einem Tropfen einer Lösung von KOH in absolutem Alkohol, so tritt eine violette

Färbung auf, die bald in Roth übergeht (VITALI, *Fr.* 20, 563). Reaktionen des Atropins: PESCE, *J.* 1880, 985. Beim Versetzen einer alkoholischen Atropinlösung mit einer wässrigen Sublimatlösung entsteht ein gelber Niederschlag, der beim Kochen roth wird (GERRARD, *Fr.* 24, 601).

Versetzt man eine koncentrirte, alkoholische Atropinlösung mit dem 5—6fachen Volumen Wasser, so fällt es zunächst ölig aus, krystallisirt aber nach einigen Stunden in charakteristischen, glänzenden Nadeln (MEIN; Krystallform: LÜDECKE, *A.* 208, 204; FOCK, *B.* 21, 1723). Scheidet sich aus starkem Alkohol amorph ab. Schmelzp.: 115—115,5°. Löslich in 300 Thln. kalten Wassers; fast in jedem Verhältniss in Alkohol, weniger leicht in Aether; leicht löslich in $CHCl_3$ und Toluol. Optisch-inaktiv. Entwickelt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, schwachen Orangeblüthengeruch (GUGLIELMO, *Fr.* 2, 404). Erhitzt man das Gemisch bis zur Bräunung und giebt dann ein gleiches Volumen Wasser hinzu, so tritt ein an Schleeblüthen und Spiraea erinnernder Geruch auf (SCHMIDT). Beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch wird Benzoësäure gebildet (LUDWIG, *J.* 1861, 535). Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure, oder beim Erwärmen mit P_2O_5, Essigsäureanhydrid oder mit Benzoësäureanhydrid auf 85°, oder bei kurzem Behandeln mit kaltem Vitriolöl, Apoatropin $C_{17}H_{21}NO_2$. Beim Stehen mit Vitriolöl entsteht Belladonin. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barythydrat oder Salzsäure, zunächst in Tropin und Tropasäure (LOSSEN, *A.* 138, 230). Die Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ spaltet sich, durch eine weitere Reaktion, in Wasser, Atropasäure $C_9H_8O_2$ und Isatropasäure (LOSSEN; KRAUT, *A.* 128, 280; 133, 87; 148, 236). Beibt Atropin mit rauchender Salzsäure in der Kälte stehen, so wird es langsam zersetzt; es entstehen aber nur Tropin und Tropasäure (KRAUT, *A.* 148, 240). Erhitzt man Atropin mit rauchender Salzsäure auf 120—130°, so entstehen Tropin, Tropa-, Atropa- und Isatropasäure (LOSSEN) und bei 180° Tropidin. Durch mehrtägiges Erwärmen mit Barytwasser auf 58° werden Tropin, Tropasäure und nur wenig Atropasäure gebildet (KRAUT). Eine alkoholische Atropinlösung färbt sich auf Zusatz von Cyan roth. Atropin wird durch Gerbsäure gefällt. Kaliumquecksilberjodid erzeugt einen käsigen, Pikrinsäure einen krystallinischen Niederschlag. Einsäurige Base; die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Atropin ist stark giftig (tödtliche Dosis 0,05—0,2 g). Ins Auge gebracht, bewirkt es eine Erweiterung der Pupille. — Das salzsaure Salz krystallisirt nicht (PLANTA). — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl + 2HgCl_2$. Blättchen (GERRARD, *Fr.* 24, 601). — Atropin giebt mit $PtCl_4$ einen pulverigen, sich harzartig zusammenballenden Niederschlag, der in Salzsäure sehr leicht löslich ist. Bei freiwilligem Verdunsten einer verdünnten Lösung scheidet sich das Platinsalz $(C_{17}H_{23}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$ in monoklinen (LÜDECKE, *A.* 208, 210) Krystallen aus, die, unter Zersetzung, bei 207—208° schmelzen (SCHMIDT). — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Gelber, öliger Niederschlag, der nach einiger Zeit in feinen Nadeln krystallisirt. Schmelzp.: 136—138° (GADAMER, *Privatmith.*). Glanzlos; schmilzt in siedendem Wasser (LADENBURG). 100 g wässrige Salzsäure (10 ccm Säure vom spec. Gew. = 1,19 auf 1 l Wasser) lösen bei 58—60° 0,137 g Salz (LADENBURG). Wenig löslich in Wasser (PLANTA). — $C_{17}H_{23}NO_3.HJ.J_2$. Braune, diamantglänzende Prismen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 329). — $C_{17}H_{23}NO_3.HJ.J_4$. Bläulichgrüne, metallglänzende Nadeln und Blätter (JÖRGENSEN). — $(C_{17}H_{23}NO_3)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Glänzende Nadeln (HESSE, *A.* 271, 102; vgl. PLANTA). Inaktiv. Das entwässerte Salz schmilzt bei 180—181°. — Isovalerat $C_{17}H_{23}NO_3.C_5H_{10}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallkrusten. Schmelzp.: 32°. Aeufserst löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether (CALLMANN, *J.* 1858, 376). — Oxalat $(C_{17}H_{23}NO_3)_2.C_2H_2O_4$. Körner (aus absol. Alkohol) (HESSE). Inaktiv. Schmelzp.: 188—188,5° (GADAMER). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Atropinbrechweinstein $C_4H_4O_6(Sb.OH).C_{17}H_{23}NO_3$. Gummiartig (CLARKE, *B.* 15, 1540).

Rechtsatropin. *B.* Aus Tropin und Rechtstropasäure (LADENBURG, HUNDT, *B.* 22, 2591). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. $[\alpha]_D = +10°$. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 146—147°.

Linksatropin. *B.* Aus Tropin und Linkstropasäure (LADENBURG, HUNDT). — Schmelzp.: 110°. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 146°.

Nitroatropin $C_{17}H_{22}N_2O_5 = C_{17}H_{22}NO_3(NO_2)$. *B.* Man trägt (10 g) Atropin bei 0° in ein Gemisch aus (20 ccm) konc. HNO_3 und (20 ccm) Vitriolöl ein und giefst, nach 1 Stunde, auf Eis (EINHORN, FISCHER, *B.* 25, 1390). — $C_{17}H_{22}N_2O_5.HCl$. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Aethylatropin $C_{19}H_{27}NO_3 = C_{17}H_{22}(C_2H_5)NO_3$. *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Atropin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° (LOSSEN, *A.* 138, 239). — Die freie Base, aus dem HJ-Salze durch Ag_2O abgeschieden, ist ein in Wasser leicht löslicher Syrup. Beim Erhitzen mit Aethyljodid liefert sie Aethyltropin. — $(C_{19}H_{27}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus kochendem Wasser); in kaltem Wasser sehr schwer löslich. — $C_{19}H_{27}NO_3.HJ$. Krystallinisch.

Benzoylatropin $C_{24}H_{27}NO_4 = C_{17}H_{22}NO_3.C_7H_5O$ (SCHMIDT, *Privatmitth.*). — $(C_{24}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. Schmilzt bei 215°, unter Zersetzung. — $C_{24}H_{27}NO_4.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Gelber Niederschlag. Schmelzp.: 135°.

Apoatropin $C_{17}H_{21}NO_2$. *B.* Beim Behandeln von Atropin mit Salpetersäure (PESCI, *G.* 11, 538; 12, 60). Man trägt Atropin- oder Hyoscyamin-Sulfat in kaltes Vitriolöl ein und giefst sofort in Wasser; bei kurzem Erwärmen auf 85° von Atropin oder Hyoscyamin mit P_2O_5, Essigsäureanhydrid oder Benzoësäureanhydrid (HESSE, *A.* 277, 292). — Prismen. Schmelzp.: 60—62°. Wenig löslich in Wasser, leichter in Ligroïn und Fuselöl, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Geht, bei wiederholtem Eindampfen mit HCl oder beim Erhitzen, für sich, auf 120—130°, in Belladonin $C_{17}H_{21}NO_2$ über. Dieselbe Verwandlung erfolgt auch beim Kochen mit Kalilauge oder Alkohol. Konc. HCl erzeugt bei 140° Bellatropin. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130°, in Tropin, Isatropasäure und Atropasäure, und mit Barytwasser bei 100° in Tropin und Atropasäure. Wird von nascirendem Wasserstoff zu Hydroapoatropin reducirt. — Erweitert nicht die Pupille. — $C_{17}H_{21}NO_2.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 237—239° (SCHMIDT, *Privatmitth.*). — $C_{17}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Feine, gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 110—112°. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{17}H_{21}NO_2.HBr$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 230—231°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{17}H_{21}NO_2.H_2SO_4 + 5H_2O$. Perlmutterglänzende, mikroskopische Blättchen (PESCI).

Bellatropin $C_8H_{15}NO_2$. *B.* Bei 16stündigem Erhitzen auf 140° von 1 Thl. Apoatropin mit 8 Thln. rauch. HCl (HESSE, *A.* 277, 297). — Prismen (aus $CHCl_3$). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Wasser. — $(C_8H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldglänzende Nadeln. Schmelzp.: 212°. — $C_8H_{15}NO_2.HCl.AuCl_3$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 163°.

Hydroapoatropin $C_{17}H_{23}NO_2 = C_6H_5.CH(CH_3).CO.C_8H_{14}NO$. *B.* Beim Behandeln von Apoatropin mit nascirendem Wasserstoff (PESCI, *G.* 11, 547). — Oelig. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser auf 100°, in Hydroatropinsäure und Nitropin. Wird, von $KMnO_4$ zu Homohydroapoatropin $C_{16}H_{21}NO_2$ oxydirt. Bildet mit $HgCl_2$ eine krystallisirte Verbindung.

Homohydroapoatropin $C_{16}H_{21}NO_2 = \begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>CH.CO.C_7H_{12}NO$. *D.* Eine 40° warme Lösung von 10 g neutralem Hydroapoatropinsulfat versetzt man allmählich mit einer koncentrirten Chamäleonlösung (mit 11,5 g $KMnO_4$). Die Lösung wird durch Zusatz von H_2SO_4 stets neutral gehalten. Man filtrirt, koncentrirt das Filtrat, übersättigt mit Kalk und schüttelt mit Aether aus (PESCI, *G.* 12, 287). — Schweres Oel. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und schmeckt sehr bitter. Färbt sich nicht mit Vitriolöl. Kocht man die Base mit 10 Volumen rauchender Salpetersäure auf, verdunstet die Lösung zur Trockne und fügt zum Rückstande alkoholische Kalilauge, so entsteht eine intensiv blutrothe Färbung. Absorbirt CO_2 aus der Luft. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Hydratropasäure und Tropigenin. $C_{16}H_{21}NO_2 + H_2O = C_9H_{10}O_2 + C_7H_{13}NO$. — $(C_{16}H_{21}NO_2.HCl)_2.PdCl_2$. Röthlichgelbe, durchsichtige Tafeln. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser. — $(C_{16}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100—110°). Gelbe Oktaëder. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{16}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Täfelchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $(C_{16}H_{21}NO_2)_2.H_2SO_4 + xH_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{16}H_{21}NO_2)_2.CO_2$. Wird durch Einleiten von CO_2 in eine alkoholische Lösung der Base bereitet. Warzen; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether.

Tropin, n-Methyltropolin $C_8H_{15}NO = CH\!\!<\!\begin{matrix}CH_2 & & CH_2\\ CH(OH).CH_2.CH & & \\ CH_2 & — & N(CH_3)\end{matrix}$. *B.* Entsteht, neben Tropasäure, bei der Zerlegung des Atropins (KRAUT, *A.* 121, 281; 133, 87) oder Hyoscyamins (LADENBURG, *A.* 206, 292) durch Baryt oder Salzsäure. Wendet man gesättigte Barytlösung zur Spaltung des Atropins an, so bleibt, nach dem Entfernen des Baryts durch CO_2, atropasaures Tropin in Lösung, das man durch HCl zerlegt. Die saure Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, dann verdunstet, die gebundene Salzsäure durch Ag_2O und das gelöste Silber durch H_2S entfernt. — Tafeln (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 61,2° (K.); 63° (SCHMIDT, *A.* 208, 214). Siedep.: 229° (LADENBURG, *B.* 13, 608), 233° (kor.) (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 942). Spec. Gew. = 1,0392 bei 76°/4°; Molekularrefraktion = 64,62° (EYKMAN, *B.* 25, 3073). Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; bleibt, beim Verdunsten aus diesen Lösungen, ölig zurück. Liefert, beim Glühen mit (Barythydrat oder) Natronkalk, wesentlich Methylamin, Wasserstoff und Tropiliden

(LADENBURG, *A.* 217, 115). $C_8H_{15}NO = CH_3.NH_2 + C_7H_8 + H_2O$. Geht, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150°, in Tropidin $C_8H_{13}N$ über. Bei längerem Kochen mit Natrium und Fuselöl, entsteht Pseudotropin. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht bei 140° Tropinjodid $C_8H_{15}NJ_2$ und bei 150° nur Tropidin. Liefert, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Tropigenin; durch zu viel $KMnO_4$ werden CO_2, NH_3 und Oxalsäure gebildet (MERLING, *A.* 216, 341). Bei der Oxydation mit CrO_3 (+ Eisessig) entsteht Tropinon C_8H_3NO, mit CrO_3 (+ H_2SO_4) Tropinsäure $C_6H_{11}N(CO_2H)_2$, mit Salpetersäure: Nitrotropeïn und Oxalsäure. H_2O_2 erzeugt Oxytropin $C_8H_{15}NO_2$. HClO erzeugt einen Körper $C_7H_6Cl_5NO$. — $C_8H_{15}NO.HCl$ (PFEIFFER, *A.* 128, 279). — $C_8H_{15}NO.HCl.6HgCl_2$. Schmilzt, unter Schwärzung, bei 246° (LADENBURG, *B.* 24, 1631). — $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, orangerothe bis cochenillerothe, monokline (MILCH, *B.* 24, 1629) Tafeln oder Säulen (BODEWIG, *A.* 206, 296). Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 198—200° (SCHMIDT). — $C_8H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Grofse, trikline (JANDER, *B.* 24, 1631), gelbe Tafeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210—212° (SCH.), bei 202° (LADENBURG, *B.* 24, 1630). — Pikrat $C_8H_{15}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber Niederschlag, der aus kochendem Wasser in gelben Nadeln krystallisirt (K.).

Allozimmtsaures Tropin $C_8H_{15}NO.C_9H_8O_2$. Schmelzpunkt: 138° (LIEBERMANN, *B.* 24, 1107).

Körper $C_7H_6Cl_5NO$. *B.* Man lässt eine wässrige Lösung von (7,5 g) Tropin ein bis zwei Tage mit wässriger HClO im Dunkeln stehen (EINHORN, L. FISCHER, *B.* 25, 1393). — Grofse, prismatische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 111°. Sublimirbar. Beim Kochen mit Alkohol oder verd. HCl entsteht ein Körper $C_7H_7Cl_4NO$ (s. u.).

Körper $C_7H_7Cl_4NO$. *B.* Beim Kochen des Körpers $C_7H_6Cl_5NO$ (s. o.) mit absol. Alkohol oder HCl (EINHORN, FISCHER, *B.* 25, 1393). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 108°. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 162°.

α-Tropin. *B.* Man lässt (1 Mol.) Benzoylhydrotropeïn mit der theoretischen Menge H_2O_2-Lösung (von 3%) und Platinschwamm 2 Tage lang stehen (LADENBURG, *B.* 26, 1063). Man kocht die Lösung mehrere Stunden lang mit (festem) Kali und schüttelt dann mit $CHCl_3$ aus. — Syrup. — $C_8H_{15}NO.HCl.6HgCl_2$. Schwer lösliche Würfel. Schmelzp.: 210°. — $C_8H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 180°. Schwer löslich.

β-Tropin. *B.* Bei der Spaltung des Atropamins (HESSE, *A.* 271, 121). — Gleicht ganz dem Tropin, nur ist es leichter flüchtig als Tropin. — Das Platindoppelsalz schmilzt bei 187°.

Metatropin. *B.* Beim Schütteln von Hydrotropinjodid mit Silberoxyd und Wasser (LADENBURG, *A.* 217, 126). — Erstarrt nicht bei —30°. Siedep.: 237—239°. — $C_8H_{15}NO.HCl$. Tafeln.

Methyltropin $C_9H_{17}NO$. α-Methyltropin $(CH_3)_2.N.CH_2.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2 \qquad\quad CH\\ CH(OH).CH_2\end{matrix}\right\rangle CH$ (?). *B.* Tropin verbindet sich lebhaft mit Methyljodid zu Tropinmethyljodid (MERLING, *A.* 216, 330; LADENBURG, *A.* 217, 129). — Das Jodid $C_8H_{15}NO.CH_3J$ krystallisirt (aus mäfsig verdünntem) Weingeist in kleinen, glänzenden Würfeln. Nicht sehr löslich in Wasser. Bleibt beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf 100° unverändert. Die aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschiedene Base (Tropinmethylat) reagirt stark alkalisch und liefert bei der Destillation Methyltropin und etwas Dimethylamin. — $(C_8H_{15}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in orangegelben Prismen.

Das bei der Mestillation von Tropinmethylat $C_8H_{15}NO.CH_3(OH)$ entstehende α-Methyltropin ist ein dickflüssiges, bei 243° siedendes Oel, das stark alkalisch reagirt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Spaltet, beim Erhitzen mit Salzsäure, Methylchlorid ab (LADENBURG, *B.* 14, 2405). — Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in rothgelben Prismen. Formel: $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ (LADENBURG). — $C_9H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Oel, bald zu Prismen erstarrend (L.).

β-Methyltropin $CH_2\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH : CH\end{matrix}\right\rangle CH.CH(OH).N(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln von Tropilen $C_7H_{10}O$ mit einer wässrigen Dimethylaminlösung (LADENBURG, *B.* 14, 2404). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung (?) bei 198—205°. Zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure, in höherer Temperatur, ziemlich glatt in Tropilen und Dimethylamin. — Das Platindoppelsalz ist ungemein löslich und schwer krystallisirbar. — $C_9H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der bald zu Prismen erstarrt.

γ-Methyltropin. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, bei der Destillation von Dimethyltropin (MERLING, *B.* 15, 288). — Sehr schwer löslich in Wasser. — $(C_9H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Dimethyltropin $C_{10}H_{21}NO_2 = C_6H_8(CH_3)O.N(CH_3)_3.OH$. α-Methyltropin $C_6H_8(CH_3)O.N(CH_3)_2$ verbindet sich explosionsartig mit Methyljodid (MERLING; LADENBURG). — Das gebildete Jodid $C_9H_{17}NO.CH_3J$ bildet, an feuchter Luft zerfliefsliche, Nadeln. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem, absolutem Alkohol; unlöslich in Aether. Es liefert bei der Destillation mit Kali: Trimethylamin und Tropiliden C_7H_8. Die aus diesem Jodid durch Ag_2O abgeschiedene, freie Base reagirt stark alkalisch und liefert bei der Destillation Trimethylamin und Tropiliden C_7H_8, wenig Tropilen $C_7H_{10}O$ und wenig γ-Methyltropin (M.). — $(C_9H_{17}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus verdünntem Weingeist). Bräunt sich, unter Zersetzung, bei 100—110°.

Aethyltropin $C_{10}H_{19}NO = C_8H_{14}(C_2H_5)NO$. *B.* Das HJ-Salz bildet sich beim Erhitzen von Tropin (KRAUT) oder Aethylatropin (LOSSEN) mit C_2H_5J. — Die freie Base, aus dem Hydrojodid durch Ag_2O abgeschieden, ist eine stark alkalische, braune, amorphe Masse, die an der Luft CO_2 anzieht. Sie löst sich in absolutem Weingeist, aber nicht in Aether. Beim Erhitzen mit C_2H_5J giebt sie wieder dasselbe Aethyltropinjodid. — $(C_{10}H_{20}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver, aus der wässrigen Lösung durch Alkohol fällbar (K.). — $C_{10}H_{20}NO.J$. Krystalle.

Oxytropin $C_8H_{15}NO_2 = C_7H_{12}NO.CH_2.OH$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von (1 Thl.) Tropin mit (15 Thln.) käuflichem H_2O_2 (MERLING, *B.* 25, 3124). — $(C_8H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Leicht lösliche, orangegelbe Tafeln.

Tropeïne. Als Tropeïne bezeichnet LADENBURG die dem Atropin analogen Verbindungen, welche durch wiederholtes Abdampfen eines Gemenges von Tropin und Säuren mit verdünnter Salzsäure entstehen (*A.* 217, 82).

Nitrotropeïn $C_8H_{14}N_2O_3 = NO_3.C_8H_{14}N$. *D.* Man erwärmt 2 g Tropin mit 12 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) mit dem Wasserbade, übersättigt, nach beendeter Reaktion, mit K_2CO_3 und schüttelt mit Aether aus (LADENBURG, *B.* 15, 1025). — Oel, das im Exsiccator allmählich krystallisirt. Destillirt unter geringer Zersetzung. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und krystallisirt daraus nicht wieder aus. Liefert, beim Kochen mit Kali, Salpeter. — $(C_8H_{14}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. — $C_8H_{14}N_2O_3.HJ$. Prismen.

Uretropin $C_{15}H_{20}N_2O_2 = NH(C_6H_5).CO.C_8H_{14}N$. *B.* Beim Erwärmen von 4 g Tropin, gelöst in 20 ccm Benzol, mit 3,5 g Phenylcarbonimid (PETIT, POLONOWSKY, *Bl.* [3] 9, 1017). — Durchsichtige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.

Benzoyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Abdampfen von Tropin mit Benzoësäure und verdünnter Salzsäure (LADENBURG, *A.* 217, 96). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 58°. Verliert über Schwefelsäure $1^2/_3 H_2O$ und schmilzt dann bei 37°. Krystallisirt aus der entwässerten, ätherischen Lösung in bei 41—42° schmelzenden Krystallen, die beim Erhitzen sich unzersetzt verflüchtigen und ein Sublimat von wasserfreiem Benzoyltropeïn liefern. Nicht sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Starke Base; die Salze sind, bis auf das Nitrat, meist leicht löslich. — $(C_{15}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe, rhombische Blättchen; schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{15}H_{19}NO_2.HNO_3$. Nadeln. — Pikrat $C_{15}H_{19}NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Hochgelbe, spitze, rhombische Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Phenylacettropeïn $C_{16}H_{21}NO_2 = C_8H_{14}(C_8H_7O)NO$. *B.* Bei wiederholtem Abdampfen von phenylessigsaurem Tropin mit sehr verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade (LADENBURG, *A.* 217, 98). — Oel. — $(C_{16}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Würfel (aus salzsäurehaltigem Wasser). — $C_{16}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Schwer löslich in Wasser und daraus in gelben, glanzlosen Blättchen krystallisirend. — $C_{16}H_{21}NO_2.HBr$. Krystalle; äufserst leicht löslich in Wasser. — $(C_{16}H_{21}NO_2)_2.H_2SO_4$. Derbe Krystalle.

Cinnamyltropeïn $C_{17}H_{21}NO_2$. *B.* Aus zimmtsaurem Tropin und Salzsäure; entsteht auch in geringer Menge aus phenylmilchsaurem Tropin und HCl (LADENBURG). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, sehr schwer in Wasser. Starkes Gift; wirkt aber nicht mydriatisch. — $(C_{17}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Allmählich erstarrendes Oel. Glänzende mikroskopische Tafeln (aus heifsem Wasser). — $C_{17}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Sofort erstarrender, öliger Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend.

Atropyltropeïn $C_{17}H_{21}NO_2$. *B.* Aus Atropasäure, Tropin und HCl (LADENBURG). — Oel. — $C_{17}H_{21}HO_2.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der sich bald in kleine Nadeln umwandelt.

Salicyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_3$. *B.* Durch wiederholtes Abdampfen von salicylsaurem Tropin mit sehr verdünnter Salzsäure (LADENBURG, *A.* 217, 89). — Seideglänzende Blättchen.

Schmelzp.: 58—60°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Starke Base. Schwaches Gift. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Blättchen oder Prismen, die in Wasser nicht leicht löslich sind. — $(C_{15}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln, schwer löslich in heifsem Wasser. — $C_{15}H_{19}NO_3.HCl.AuCl_3$. Blätter (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in Wasser.

m-Oxybenzoyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_3$. *B.* Aus Tropin, m-Oxybenzoësäure und verd. Salzsäure (Ladenburg, *A.* 217, 91). — Feine Blättchen. Schmelzp.: 226°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Aether. — $C_{15}H_{19}NO_3.HCl$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{15}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen, schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. — $(C_{15}H_{19}NO_3)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Krystalle.

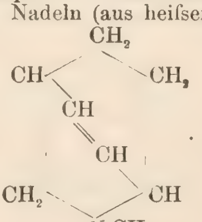
p-Oxybenzoyltropeïn $C_{15}H_{19}NO_3 + 2H_2O$. *B.* Aus p-Oxybenzoësäure, Tropin und HCl (Ladenburg). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 227°. Kaum löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Löst sich in kalter Natronlauge, aber nicht in NH_3. — $(C_{15}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Blättchen, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{19}NO_3.HNO_3$. Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{15}H_{19}NO_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Oxytoluylatropeïn, Homoatropin, Phenylglykolyltropeïn $C_{16}H_{21}NO_3$. *B.* Bei 2—3tägigem, wiederholtem Abdampfen von mandelsaurem Tropin mit verdünnter HCl (1 Thl. rauchende Salzsäure, 40 Thel. H_2O) (Ladenburg, *A.* 217, 82). Man zerlegt den erhaltenen Rückstand durch K_2CO_3 und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. Die Chloroformlösung wird abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter HBr neutralisirt und die Lösung im Vakuum verdunstet. — Glashelle Prismen (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 95,5 bis 98,5°. Nicht leicht löslich in Wasser. Zerfliefslich. Weniger giftig als Atropin; bewirkt aber ebenso leicht eine Erweiterung der Pupille wie Atropin, und ist die Wirkung eine rascher vorübergehende. — $C_{16}H_{21}NO_3.HCl.AuCl_3$. Schwer lösliche Prismen. — $C_{16}H_{21}NO_3.HBr$. Warzen, aus rhombischen Tafeln bestehend. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{16}H_{21}NO_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe, glänzende Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser.

Atrolaktyltropeïn, Pseudoatropin $C_{17}H_{23}NO_3 = C_8H_{14}(C_9H_9O_2)NO$. *B.* Bei achttägigem, wiederholtem Abdampfen von altrolaktinsaurem Tropin mit sehr verdünnter Salzsäure (1 : 400) (Ladenburg, *A.* 217, 87). — *D.* Wie bei Homoatropin. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 119—120°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Wirkt auf das Auge ganz wie Atropin. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 112—114°.

Benziltropeïn $C_{22}H_{25}NO_3 = (C_6H_5)_2.C(OH).CO.C_8H_{14}NO$. *B.* Aus Benzilsäure und Tropin (Petit, Polonowsky, *Bl.* [3] 9, 1016). — Prismen.

Phtalyltropeïn $C_{24}H_{32}N_2O_4$. *B.* Aus Tropin, Phtalsäure und HCl (Ladenburg, *A.* 217, 102). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 70°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{24}H_{32}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$. Nadeln (aus heifsem Wasser).

Tropidin, n-Methyltropenin $C_8H_{13}N =$  . *B.* Beim Erhitzen von Atropin oder Tropin mit rauch. Salzsäure und Essigsäure auf 180° oder von Tropin mit Schwefelsäure (Ladenburg, A. 217, 117). $C_8H_{15}NO = C_8H_{13}N + H_2O$. Beim Erhitzen einer eisessigsauren Lösung von Pseudotropin mit Vitriolöl (Liebermann, Limbach, *B.* 25, 929; Willstätter, *B.* 29, 942). Bei 8stündigem Erhitzen von Anhydroecgonin mit konc. Salzsäure auf 280° (Einhorn, *B.* 23, 1339). — *D.* Man versetzt die Lösung von 25 g Tropin in 12 g Eisessig, unter Abkühlen, mit 46 g H_2SO_4 und erhitzt das Gemisch 6—8 Stunden lang auf 165°. Man löst das Produkt in der 4fachen Menge Wasser, setzt Natronlauge (50 g NaOH, 80 g H_2O) hinzu und schüttelt mit alkoholfreiem Aether aus. Die ätherische Lösung wird über KOH entwässert und dann destillirt. — Flüssig. — Siedep.: 162—163° (kor.) (W.). Spec. Gew. = 0,9665 bei 0°/4°. Spec. Gew. = 0,9467 bei 19°/4°; Molekularrefraktion = 61,73° (Eykman, *B.* 25, 3073). Riecht betäubend nach Coniin. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Reagirt

stark alkalisch. H_2O_2 erzeugt Oxytropidin $C_8H_{13}NO$. $KMnO_4$ erzeugt, in alkalischer Lösung, Dihydroxytropidin $C_8H_{15}NO_2$. Liefert, mit wässriger, unterchloriger Säure, eine **Verbindung** $C_8H_{15}NCl_2O_2$, die (aus Alkohol) in Prismen krystallisirt und bei 138° schmilzt (EINHORN, *B.* 23, 2889). Mit HBr entstehen 2 Verbindungen $C_8H_{14}BrN.HBr$. Das bromwasserstoffsaure Salz liefert, beim Erhitzen mit Brom auf 170—180°, Aethylenbromid und Methyldibrompyridin. $C_8H_{13}N + 8Br = C_2H_4.Br_2 + C_6H_5Br_2N + 4HBr$. Mit überschüssigem Brom entsteht hierbei Dibrompyridin. — $(C_8H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, gelbrothe, monokline oder trimetrische (ARZRUNI, *B.* 23, 1341) Krystalle. Schmilzt, bei 225°, unter Zersetzung. — $C_8H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Krystalle (aus heifsem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_8H_{13}N.HJ.J_2$. Braune Prismen. Schmelzp.: 92—93°. — Pikrat $C_8H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in gelben, glänzenden Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

α-Methyltropidin $C_9H_{15}N$. a. α-Methyltropidin, Dimethyl-$\Delta^{3,5}$-Dihydrobenzylamin $(CH_3)_2N.CH_2.CH\langle{CH_2:CH \atop CH:CH}\rangle CH$. Tropidin verbindet sich leicht mit CH_3J (LADENBURG, *A.* 217, 135). — Die Verbindung $C_8H_{13}N.CH_3J$ bildet würfelähnliche Krystalle. Bei der Destillation dieser Verbindung mit Kali werden Tropilen $C_7H_{10}O$, ein bei 202—207° siedendes Oel (C_5H_8O?), Dimethylamin, Methyltropin und Methyltropidin gebildet. Die aus dem Jodid $C_8H_{13}N.CH_3J$ durch Ag_2O abgeschiedene Base ist ein Syrup, der selbst im Vakuum nicht unzersetzt destillirt. Bei der Destillation derselben mit Wasserdämpfen entsteht α-Methyltropidin (MERLING, *B.* 24, 3118; vgl. ROTH, *B.* 17, 158). — Oel. Spec. Gew. = 0,9064 bei 19°/4°; Molekularrefraktion = 73,23° (EYKMAN, *B.* 25, 3072). Mit Aetherdämpfen flüchtig. Löslich in Aether und weit löslicher in $CHCl_3$. Geht bei 200° in β-Methyltropidin über. Nimmt direkt 1 Mol. HCl auf, unter Bildung von Hydrochlor-α-Methyltropidin $C_9H_{16}ClN$. H_2O_2 erzeugt Oxymethyltropidin $C_9H_{15}NO$. — $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus orangegelben, kleinen Prismen bestehend. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 173—174°. — $C_9H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Krystallinischer, goldgelber Niederschlag.

Jodmethylat $C_9H_{15}N.CH_3J$. Feine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 162° (MERLING, *B.* 24, 3118). Schwer löslich in kaltem Wasser und Holzgeist. Die freie Base zerfällt, beim Kochen, in Tropiliden, Trimethylamin und Wasser.

b. β-Methyltropidin $(CH_3)_2N.CH:C\langle{CH_2.CH_2 \atop CH:CH}\rangle CH_2$. *B.* Man erhitzt α-Methyltropidin auf 190—200° (MERLING, *B.* 24, 3123). — Oel. Siedet, unter Zersetzung, bei 204—205°. Spec. Gew. = 0,922 bei 15°. Spec. Gew. = 0,9291 bei 15,2°/4°; Molekularrefraktion = 75,79 (EYKMAN, *B.* 25, 3072). Beim Erwärmen mit Salzsäure entstehen Tropilen $C_7H_{10}O$ und Dimethylamin. — $(C_9H_{15}N.CH_3.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, glasglänzende Krystalle.

Jodmethylat $C_9H_{15}N.CH_3J$. Krystallpulver (MERLING).

Hydrochlor-α-Methyltropidin $C_9H_{16}ClN = (CH_3)_2N.CH_2.CH\langle{CH_2.CH_2 \atop CH:CH}\rangle CHCl$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von α-Methyltropidinhydrochlorid mit, bei 0° gesättigter, Salzsäure (MERLING, *B.* 24, 3119). — Oel. Geht, beim Stehen allmählich, rasch bei 100°, in Tropidinchlormethylat über. — $C_9H_{16}ClN.HCl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Aethyltropidin. Das Jodür $C_8H_{13}N.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Tropidin mit Aethyljodid auf 100° (LADENBURG, *A.* 217, 122). — $C_8H_{13}N.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Gelber Niederschlag; krystallisirt (aus heifsem Wasser) in feinen, gelben Nadeln.

Tropidinhydrobromid $C_8H_{14}BrN$. Bei eintägigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Tropidin mit 4 Thln. Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigt ist, entstehen 2 Salze $C_8H_{14}BrN.HBr$, von verschiedener Löslichkeit in Alkohol (EINHORN, *B.* 23, 2890).

a. α-Verbindung. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von HBr auf Tropidin. Entsteht auch bei 70stündigem Erhitzen auf 100° von Tropin mit HBr (gelöst in Eisessig). — $C_8H_{14}BrN.HBr$. Schmelzp.: 219—220°. In Alkohol schwerer löslich als das β-Salz.

b. β-Verbindung. Stark riechendes Oel. — $C_8H_{14}BrN.HBr + H_2O$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113—114°.

Tropidindibromid $C_8H_{13}Br_2N$. *B.* Aus Tropidin, gelöst in Eisessig, und Brom (EINHORN, *B.* 23, 2893). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 66—67,5°.

Tropinjodid $C_8H_{15}NJ_2$. *D.* Durch Erhitzen von je 4 g Tropin mit 14 g rauchender Jodwasserstoffsäure und 1 g Phosphor auf 140° (LADENBURG, *A.* 217, 123). — Glänzende Prismen (aus heifsem Wasser). Fängt bei 115° zu schmelzen an. Schwer löslich in

kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Tauscht mit AgCl nur ein Atom Jod gegen Chlor aus, beim Kochen mit $AgNO_3$ werden aber beide Jodatome eliminirt, und es entsteht ein Salz der Base $C_8H_{17}NO$ (s. unten). Beim Schütteln mit Kali entsteht ein nicht unzersetzt siedendes Oel; beim Behandeln mit Ag_2O Metatropin (S. 786). Wird von Zinkstaub und Salzsäure zu Hydrotropidin $C_8H_{15}N$ reducirt. — $(C_8H_{16}NJ.Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, granatrothe Krystalle (aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser); schwer löslich in Wasser.

Base $C_8H_{17}NO$. *D.* Durch Behandeln von Tropinjodid mit überschüssigem Silbernitrat, in der Wärme (LADENBURG). — $(C_8H_{17}NCl_2)_2.PtCl_4$. Ungemein löslich in Wasser; unlöslich in Aetheralkohol. — Pikrat $C_8H_{17}NO.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Prismen.

Norhydrotropidin, Tropanin $C_7H_{13}N$ =

$CH_2.CH.CH_2$
$\quad\;|$
$\quad CH_2$
$\quad\;|$
$\quad CH_2$
$\quad\;|$
$NH.CH.CH_2$

B. Beim Erhitzen von salzsaurem Hydrotropidin im Salzsäurestrome (LADENBURG, *B.* 20, 1649). $C_8H_{15}N + HCl = C_7H_{13}N + CH_3Cl$. Man destillirt das Produkt mit Kalilauge, säuert das Destillat mit HCl an, schüttelt mit Aether aus, koncentrirt dann und erwärmt mit $NaNO_2$. Das gebildete Nitrosoderivat wird in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand im Salzsäurestrome erhitzt. Aus Tropin, wie das Granatonin (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 29, 484, 489). — Krystallinisch. Siedet bei etwa 161°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird, durch Natrium und Alkohol oder durch Sn + HCl. nicht verändert. Beim Glühen des Hydrochlorids mit Zinkstaub wird α-Aethylpyridin C_7H_9N gebildet. — Das Hydrochlorid zersetzt sich bei 280—285°, ohne zu schmelzen (C., S.). — $(C_7H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldglänzende Prismen. Verkohlt oberhalb 225°, ohne zu schmelzen.

Nitrosoderivat $C_7H_{12}N_2O = C_7H_{12}N.NO$. *B.* Siehe Norhydrotropidin (LADENBURG, *B.* 20, 1649). — Grofse Würfel (aus Aether). Schmelzp.: 116—117° (L.); 139° (CIAMICIAN, SILBER). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Benzol und in konc. HCl, weniger in Aether.

Hydrotropidin, n-Methyltropanin $C_8H_{15}N = CH_3N.C_5H_8\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$. *B.* Beim Eintragen von Tropidinjodid $C_8H_{15}NJ_2$ in ein Gemisch von Zinkstaub und Salzsäure (LADENBURG, *B.* 16, 1408). Man destillirt die erhaltene Lösung mit überschüssigem Natron, entwässert die ersten Antheile des Destillates über trockenem Aetzkali und rektificirt. Man behandelt bromwasserstoffsaures α-Tropidinhydrobromid mit Zink und verd. H_2SO_4 (MERLING, *B.* 25, 3124). — Schwach nach Tropidin riechende Flüssigkeit. Siedep.: 167 bis 169°, spec. Gew. = 0,9366 bei 0°; = 0,9259 bei 15°. Nicht leicht löslich in kaltem Wasser und noch viel weniger in warmem. H_2O_2 erzeugt Oxyhydrotropidin. Das Hydrochlorid zerfällt, beim Erhitzen im Salzsäurestrome, in HCl und Norhydrotropin $C_7H_{13}N$. Starke Base. — $C_8H_{15}N.HCl$. Zerfliefsliche Krystalle. — $(C_8H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, monokline (LIWEH, *B.* 20, 1648) Tafeln. Mäfsig löslich in Wasser.

Oxyhydrotropidin $C_8H_{15}NO = C_7H_{12}N.CH_2.OH$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von (1 Thl.) Hydrotropidin mit (15 Thln.) käuflichem H_2O_2 (MERLING, *B.* 25, 3124). — $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht lösliche, orangegelbe, glänzende Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 228°.

Nortropinon $C_7H_{11}NO = CH\langle{}^{CH_2.CH_2}_{CH_2}\rangle$ $CO.CH_2.CH$ ... NH (Formel: $CH \langle$ $CH_2.CH_2 \searrow$ / $CO.CH_2.CH$ / CH_2—NH). *B.* Bei der Oxydation von 20 g Normal- oder Pseudotropigeninsalz $(C_7H_{13}NO)_2CO_3$ durch 9 g CrO_3, bei 55—65° (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 1581, 1638). Man übersättigt mit Alkali, schüttelt 10—12 mal mit je 1 l Aether aus und fällt die über KOH entwässerte ätherische Lösung durch CO_2. — Lange, dünne, zerfliefsliche Nadeln und Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 69—70°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, leicht in Aether, äufserst leicht in Wasser, Alkohol und Benzol. — Starke Base. — $C_7H_{11}NO.HCl$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 201° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird, von Natrium und Alkohol, zu Pseudotropigenin $C_7H_{13}NO$ reduzirt. — $(C_7H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, glänzende Prismen (aus heifsem Wasser). Zersetzt sich oberhalb 200°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heifsem Wasser. — $C_7H_{11}NO.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe, glänzende Blättchen. Schmilzt bei 168° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol. — $(C_7H_{11}NO)_2CO_2$. Krystallpulver, erhalten durch Einleiten von CO_2 in die Lösung von Nortropinon in wasserfreiem Aether. Schmilzt, unter Abgabe von CO_2, bei 110—111°.

Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Pikrat $C_7H_{11}NO.C_6H_3N_3O_7$. Hellgelbe, feine Prismen. Schmelzp.: 159—160°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Nitrosonortropinon $C_7H_{10}N_2O_2 = C_7H_{10}NO.NO$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 121° (W., *B.* 29, 1583). Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und in heifsem Alkohol.

Nortropinonoxim $C_7H_{12}N_2O = C_7H_{11}N:N.OH$. Mikroskopische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 181—182° (W., *B.* 29, 1584). Aeufserst leicht löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in Aether und Benzol.

Benzoylderivat $C_{14}H_{16}N_2O_2 = C_7H_{11}N:N.O.C_7H_5O$. *B.* Aus Benzoylnortropinon (dargestellt aus Nortropinon, Benzoylchlorid und Natronlauge) und NH_3O, in alkalischer Lösung (Willstätter, *B.* 29, 1584). — Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol.

Tropinon, n-Methyltroponin $C_8H_{13}NO = CH.CO.CH_2.CH$ [Ring: $CH(CH_2.CH_2)CH$ und $CH(CH_2-N(CH_3))CH$]. *B.* Beim Eintragen, während 4 Stunden, von 12 g CrO_3, gelöst in 12 g Wasser + 60 g Eisessig, in die auf 65° erwärmte Lösung von 25 g Tropin in 50 g Eisessig (Willstätter, *B.* 29, 396; Ciamician, Silber, *B.* 29, 490). Man erwärmt einige Zeit auf 100°, übersättigt mit Natronlauge und schüttelt 6 mal mit (je ½ l) Aether aus. Zur Reinigung wird das Pikrat dargestellt. Bei der Oxydation von Pseudotropin mit Chromsäure (Willstätter, *B.* 29, 947). — Lange Spiefse (aus Ligroïn). Schmelzp.: 41—42°; Siedep.: 219—220° bei 714 mm; 224—225° (kor.). Flüchtig. Ungemein leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w., am schwersten in Ligroïn. Reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung (Unterschied von Tropin). Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3, Tropinsäure. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Pseudotropin. Aus trocknem Tropinonhydrobromid und Brom entsteht Tetrabromtropinon. Starke Base. — $C_8H_{13}NO.HCl$. Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 188—189° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_8H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Prismen. Schmilzt bei 191—192° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_8H_{13}NO.HCl.AuCl_3$. Schwefelgelber, flockiger Niederschlag; mikroskopische Prismen (aus verd. HCl). Schmilzt bei 163° unter Zersetzung (C., S.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol. — Pikrat $C_8H_{13}NO.C_6H_3N_3O_7$. Glänzende, gelbe Nadeln. Schmilzt bei 220° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether.

Jodmethylat $C_8H_{13}NO.CH_3J$. Pyramiden. Schmilzt bei 263—265° unter Zersetzung (Willstätter, *B.* 29, 401). Schwer löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in warmem Wasser, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Soda, in Dimethylamin und Dihydrobenzaldehyd. — $C_8H_{13}NO.CH_3Cl.AuCl_3$. Eigelber, flockiger Niederschlag; Prismen (aus verd. HCl). Schmilzt, bei 205—206°, unter Zersetzung.

Oxim $C_8H_{14}N_2O = C_8H_{13}(N.OH)N$. Feine Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 111 bis 112° (Willstätter, *B.* 29, 400, 947); 115—116° (Ciamician, Silber). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_8H_{14}N_2O.HCl$. Spiefse und Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 242° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

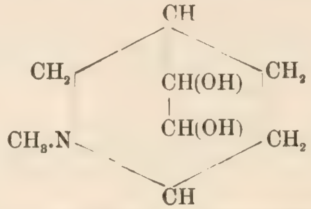
Jodmethylat $C_8H_{14}N_2O.CH_3J$. Lange Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 236° unter Zersetzung (Willstätter). Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w. — $C_8H_{14}N_2O.CH_3Cl.AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag; feine Prismen (aus verd. HCl). Schmilzt, bei 182°, unter Zersetzung.

Tropinonhydrocyanid $C_9H_{14}N_2O = C_6H_{11}N\langle{}^{C(OH).CN}_{CH_2}$. *B.* Beim Eintröpfeln, unter Kühlung, von 1 Mol. KCN-Lösung in die konc. Lösung von (1 Mol.) salzsaurem Tropinon (Willstätter, *B.* 29, 1577). — Lange, glänzende Prismen (aus Essigäther). Schmilzt bei 145°, dabei in HCN und Tropinon zerfallend. Fast unlöslich in kaltem Benzol, Essigäther und Aether. Wird von HCl in NH_3 und α-Ecgonin $C_9H_{15}NO_3$ zerlegt.

Tetrabromtropinon $C_8H_9Br_4NO$. *B.* Beim Aussetzen von trocknem Propinonhydrobromid Bromdämpfen (Willstätter, *B.* 29, 2228). — Hellgelbe, glänzende Prismen und Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und $CHCl_3$. Beim Erwärmen mit konc. HNO_3 entsteht Tribrompyridin.

Oxytropidin $C_8H_{13}NO = C_7H_{10}N.CH_2.OH$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von (1 Thl.) Tropidin mit 15 Thln. käuflichem H_2O_2 (Merling, *B.* 25, 3124). — Wird von HJ leicht zu Tropidin reducirt. — $(C_8H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag; glänzende, orangegelbe Blätter (aus Wasser). Schmilzt gegen 220°, unter Zersetzung.

Oxymethyltropidin $C_9H_{15}NO$. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von (1 Thl.) α-Methyltropidin mit (15 Thln.) käuflichem H_2O_2 (MERLING, *B.* 25, 3124). — $(C_9H_{15}NO.HCl)_2PtCl_4$. Blassgelber, blättriger Niederschlag.

Dihydroxytropidin $C_8H_{15}NO_2$ =  . *B.* Beim Eintröpfeln einer einprocentigen Lösung von 8,5 g $KMnO_4$ in eine eiskalte, mit etwas Soda versetzte wässrige Lösung von 5 g Tropidin (EINHORN, L. FISCHER, *B.* 26, 2008; WILLSTÄTTER, *B.* 28, 2279). — Große Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 105°. Bei der Oxydation mit CrO_3 (+ H_2SO_4) entsteht Tropinsäure. — $C_8H_{15}NO_2.HCl.AuCl_3$. Schwefelgelbe Blättchen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 235°.

Tropigenin, Tropolin $C_7H_{13}NO = (OH)C_7H_{11}.NH$. a. Normal-Tropigenin. *B.* Bei der Oxydation von Tropin durch (nicht zu viel) $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (MERLING, *A.* 216, 343). Entsteht, neben Hydratropasäure, beim Kochen von Homohydroapoatropin mit Barytwasser (PESCI, *G.* 12, 329). — *D.* Man trägt allmählich, unter Umrühren, und unterhalb 0° die Lösung von 22,5 g $KMnO_4$ in 1 l Wasser in die Lösung von 10 g Tropin und 5 g KOH in 1 l Wasser ein, säuert die filtrirte Lösung mit HCl an und verdunstet. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet, der Rückstand mit wenig Wasser und viel festem Aetzkali versetzt und das Gemisch (30—40 mal) mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wird eingeengt, auf 0° abgekühlt, das auskrystallisirte Tropigenin abgesogen, mit absol. Aether gewaschen, dann in Aetheralkohol gelöst und daraus durch CO_2 als Carbonat gefällt (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 1579). — Die freie Base lässt sich nicht durch Behandeln der Salze mit Natron gewinnen, sondern nur durch Zerlegen des salzsauren Salzes mit Ag_2O. Sie sublimirt, durch Erhitzen auf 100° im Vakuum, in Nadeln, die bei 161° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Zieht begierig CO_2 an. Bei der Oxydation mit CrO_3 (und verd. H_2SO_4) entstehen Nortropinon $C_7H_{11}NO$ und Ecgoninsäure $C_7H_{11}NO_3$. Liefert, beim Kochen mit Methyljodid und Alkohol, Tropinmethyljodid $C_8H_{15}NO.CH_3J$. — Das salzsaure Salz giebt mit Sibernitrit ein in Nadeln krystallisirendes Nitrosoderivat, das sich leicht in Wasser und Alkohol löst und, aus der alkoholischen Lösung durch Aether, gefällt wird. — $(C_7H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100—110°). Dunkelorangefarbene Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Krystallisirt auch mit 1 H_2O in orangegelben Krystallen (M.). Schmilzt wei 247°, unter Zersetzung (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 1638). — $C_7H_{13}NO.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen und Körner. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Schmilzt bei 215—216°, unter Zersetzung (W.). — $C_7H_{13}NO.HJ$. Krystalle. — $(C_7H_{13}NO)_2.CO_2$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Einleiten von CO_2 in eine ätheralkoholische Lösung der Base. Schmilzt bei 166°, unter Abgabe von CO_2 (W., *B.* 29, 1580, 1637).

Benzoyltropigenin $C_{14}H_{17}NO_2 = C_7H_{12}O.N.C_7H_5O$. *B.* Aus dem Normaltropigeninsalze $(C_7H_{13}NO)_2CO_2$, Benzoylchlorid und Natronlauge (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 1580). — Warzen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 125°. Aeußerst löslich in Alkohol, warmem Benzol und Aceton. In kaltem und heißem Wasser viel löslicher, als in warmem. Unlöslich in Ligroïn.

b. Pseudotropigenin. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 5 g Natrium in die kochende Lösung des normalen Nortropinonsalzes (5 g) in 50 ccm absol. Alkohol (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 1637). Man verjagt den Alkohol mit Wasserdampf und schüttelt den Rückstand wiederholt mit Aether aus. Beim Behandeln von Pseudotropin mit alkalischer Chamäleonlösung (von 2%) bei 0° (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 2231). — Feine Nadeln. Aeußerst löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Zieht begierig CO_2 an. Wird on C 1O$_3$ zu Nortropinon oxydirt. — $(C_7H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Glänzendrothe Blätter (aus heißem Wasser). Schmilzt gegen 240° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol. — $C_7H_{13}NO.HCl.AuCl_3$. Orangegelber Niederschlag; Blätter (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 211—212°, unter Zersetzung. — $(C_7H_{13}NO)_2.CO_2$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Einleiten von feuchter Kohlensäure in eine alkoholisch-ätherische Lösung von Pseudotropigenin. Schmilzt bei 138—140°, unter CO_2-Entwickelung. Aeußerst löslich in Wasser.

Benzoylpseudotropigenin $C_{14}H_{17}NO_2 = C_7H_{12}O.N.C_7H_5O$. Glänzende Prismen (aus

Alkohol). Schmelzp.: 165—166° (W., *B.* 29, 1639). In heifsem Wasser viel löslicher, als in kaltem. Unlöslich in Ligroïn, sehr schwer löslich in Aether und Benzol, sehr leicht in heifsem Alkohol.

Tropinsäure $C_8H_{13}NO_4 = CO_2H.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2 \;.\; CH_2\\ CH_2.N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle CH.CO_2H$.

a. α-Säure. *B.* Entsteht, neben Ecgoninsäure, bei der Oxydation von Tropin (MERLING, *A.* 216, 348), Pseudotropin (LIEBERMANN, *B.* 24, 2587) von Rechts- oder Linksecgonin oder von Tropigenin mit CrO_3 (und Schwefelsäure) (LIEBERMANN, *B.* 23, 2519; 24, 607). Bei 20 Minuten langem Kochen von (1 g) Dihydroxytropidin mit einer Lösung von (1,4 g) CrO_3 und (21 g) H_2SO_4 in (50 ccm) Wasser (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 2279). — *D.* Man kocht die Lösung von 20 g Tropin in 75 ccm Wasser mit der Lösung von 50 g CrO_3 und 75 g H_2SO_4 in 1 l Wasser 2 Stunden lang am Kühler, reducirt dann die freie Chromsäure durch SO_2 und fällt mit NH_3. Das Filtrat verdunstet man zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung und kocht den Rückstand mit Barytwasser. Der gelöste Baryt wird genau durch H_2SO_4 ausgefällt, die Lösung der freien Säure stark eingeengt und mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Kleine Nadeln. Entwickelt bei 220—240° 1 Mol. CO_2 (M.). Schmilzt, unter stürmischer Zersetzung, bei 253° (LIEBERMANN). Schmilzt gegen 248° unter Zersetzung (W.). Für eine Lösung von 1,8 g in 13,5 ccm Wasser ist $[\alpha]_D = +14,8°$. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Liefert, beim Glühen mit Kalk, NH_3 und eine ölige Base. Beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor, auf 200°, entsteht eine Base $C_5H_{11}N$ (Piperidin?) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 29, 1217). Verbindet sich mit Säuren und Basen. Die Verbindungen mit Basen sind in Wasser sehr leicht löslich und meist amorph. — $Ca(C_8H_{12}NO_4)_2$ (bei 120°). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°) Firniss. — $C_8H_{12}NO_4.Cu.OH$. Glänzende, tiefblaue Krystalle. Hinterlässt bei 170° das Salz $Cu.C_8H_{11}NO_4$ als hellblaues Pulver. — Das Silbersalz $Ag_2.C_8H_{11}NO_4 + 2H_2O$ (?) wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt, die bald körnig werden. Es scheidet sehr leicht einen Silberspiegel ab. — $C_8H_{13}NO_4.HCl + H_2O$. Schmilzt, unter Zersetzung, unterhalb 100° (L.). — $C_8H_{13}NO_4.HCl.AuCl_3$ (L.). Trikline (FOCK, *B.* 24, 608) Prismen. — $(C_8H_{13}NO_4)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle, die sich bei 100—110° zersetzen. — $C_8H_{13}NO_4.HCl.AuCl_3$.

Methylester $C_9H_{15}NO_4 = C_8H_{12}NO_4.CH_3$. *B.* Analog dem i-Tropinsäuremethylester (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 3281). — $C_9H_{15}NO_4.CH_3Cl.AuCl_3$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt, bei 195°, unter Zersetzung.

Dimethylester $C_{10}H_{17}NO_4 = C_8H_{11}NO_4(CH_3)_2$. — Oel (LIEBERMANN, *B.* 24, 610). Das Pikrat schmilzt bei 120—121° (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 3279).

Jodmethylat $C_{10}H_{17}NO_4.CH_3J$. Blätter und Nadeln (aus Holzgeist). Schmilzt bei 176—177° unter Zersetzung (WILLSTÄTTER). Zerfällt, beim Erhitzen mit KOH auf 245°, in Adipinsäure, Dimethylamin, Ameisensäure und wenig Essigsäure. — $C_{10}H_{17}NO_4.CH_3Cl.AuCl_3$. Mikroskopische Blättchen und Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 114°.

Diäthylester $C_{12}H_{21}NO_4 = C_8H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. Oel (LIEBERMANN, *B.* 24, 610).

b. i-Tropinsäure.. *B.* Bei der Oxydation von Tropinsäure mit CrO_3 und H_2SO_4 (LIEBERMANN, *B.* 24, 613). — Gleicht ganz der Tropinsäure, ist aber inaktiv.

Methylester $C_9H_{15}NO_4 = C_8H_{12}NO_4.CH_3$. Beim Digeriren von i-Tropinsäuredimethylesterjodmethylat mit Ag_2O entsteht eine neutral reagirende Lösung, aus welcher, durch $AuCl_3 + HCl$, das Salz $C_9H_{15}NO_4.CH_3Cl.AuCl_3$ gefällt wird (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 3281). Dieses Salz bildet orangegelbe, lange Nadeln und schmilzt gegen 182° unter Zersetzung. Leicht löslich in warmem Wasser.

Dimethylester $C_{10}H_{17}NO_4 = C_8H_{11}NO_4(CH_3)_2$. Oel. Siedet, nicht unzersetzt, bei 268—272° (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 3278). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Zerfällt, mit KOH bei 245°, in Adipinsäure, Dimethylamin, Ameisensäure und wenig Essigsäure. — Pikrat $C_{10}H_{17}NO_4.C_6H_3N_3O_7$. Kleine, orangegelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in warmem Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol.

Jodmethylat $C_{10}H_{17}NO_4.CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei eintägigem Stehen von (1 Mol.) i-Tropinsäuredimethylester mit ($1\frac{1}{2}$ Mol.) CH_3J (WILLSTÄTTER). — Lange Prismen (aus Holzgeist). Schmilzt bei 171—172°, unter Zersetzung. Krystallisirt, aus absol. Alkohol + absol. Aether, krystallwasserfrei in perlmutterglänzenden Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Beim Erwärmen mit K_2CO_3-Lösung auf 75° entsteht i-Methyltropinsäuredimethylester. Silberoxyd erzeugt Tropinsäuremonomethylester-Jodmethylat. Zerfällt, beim Erhitzen mit KOH auf 245°, in Adipinsäure, Dimethylamin, Ameisensäure und wenig Essigsäure. — $C_{10}H_{17}NO_4.CH_3Cl.AuCl_3$. Krystal-

linischer, schwefelgelber Niederschlag; goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 116—117°.

Dipropylester $C_{14}H_{25}NO_4 = C_8H_{11}NO_4(C_3H_7)_2$. Oel. — Das **Jodmethylat** ist ölig (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 3291). Mit K_2CO_3-Lösung entsteht i-Methyltropinsäuredipropylester. — $C_{14}H_{25}NO_4.CH_3Cl.AuCl_3$. Schwefelgelbe, feine Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzpunkt: 103°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Methyltropinsäure $C_9H_{15}NO_4 = (CH_3)_2N.CH:C(CO_2H).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$.

a. i-Methyltropinsäure. *B.* Der Dimethylester entsteht bei kurzem Erwärmen auf 75° von i-Tropinsäuredimethylester-Jodmethylat mit einer Lösung von K_2CO_3 (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 3282). Man schüttelt mit Aether aus. — Zerfällt, beim Erhitzen mit KOH auf 245°, in Adipinsäure, Dimethylamin, Ameisensäure und wenig Essigsäure.

Methylester. *B.* Das Jodmethylat entsteht aus i-Methyltropinsäuredimethylester-Jodmethylat und Ag_2O (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 3286). — $C_{10}H_{17}NO_4.CH_3Cl.AuCl_3$. Schwefelgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Erweicht gegen 100°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Dimethylester $C_{11}H_{19}NO_4 = C_9H_{13}NO_4(CH_3)_2$. Oel. Siedet, nicht unzersetzt, bei 280° (kor.) (WILLSTÄTTER). Mischbar mit Alkohol und Aether. — $(C_{11}H_{19}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Prismen; Spiefse (aus konc. HCl). Schmelzp.: 147—148°. Unlöslich in absol. Alkohol.

Jodmethylat $C_{11}H_{19}NO_4.CH_3J + {}^1/_2 H_2O$. Blumenkohlähnliche Wärzchen (aus Alkohol + absol. Aether). Schmelzp.: 131—132° (WILLSTÄTTER). Sehr leicht löslich in Wasser und Aceton, spielend leicht in Holzgeist und Alkohol, sehr schwer in Benzol und Ligroïn, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Piperylendicarbonsäure $C_7H_8O_4$, neben Trimethylamin und Methyltropinsäure. — $C_{11}H_{19}NO_4.CH_3Cl.AuCl_3$. Lange, goldgelbe Prismen (aus sehr verd. Alkohol). Schmelzp.: 118°.

Dipropylester $C_{15}H_{27}NO_4 = C_9H_{13}NO_4(C_3H_7)_2$. **Jodmethylat** $C_{15}H_{27}NO_4.CH_3J$. *B.* Aus i-Tropinsäuredipropylester-Jodmethylat, gelöst in heifsem Wasser, und K_2CO_3 (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 3291). — Sammtglänzende, feine Prismen und Nadeln (aus absol. Alkohol + absol. Aether). Schmelzp.: 116—117°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol. Beim Kochen mit konc. Natronlauge entstehen Piperylendicarbonsäure und Trimethylamin.

b. d-Methyltropinsäure. **Dimethylester** $C_{11}H_{19}NO_4 = C_9H_{13}NO_4(CH_3)_2$. **Jodmethylat** $C_{11}H_{19}NO_4.CH_3J$. Krystalle (aus Alkohol + absol. Aether). Schmelzp.: 121 bis 122° (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 3286). Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Trimethylamin, Piperylendicarbonsäure und Methyltropinsäure.

2. **Hyoscyamin** $C_{17}H_{23}NO_3$. *V.* Im Bilsenkrautsamen (von Hyoscyamus niger und H. albus) (HÖHN, REICHARDT, *A.* 157, 98; vgl. GEIGER, HESSE, *A.* 7, 270), neben Hyoscin (LADENBURG, *A.* 206, 282). In dem Samen von Datura Strammonium und in Atropa Belladonna, neben Atropin (LADENBURG; E. SCHMIDT, *A.* 208, 196). In Duboisia myoporoïdes (GERRARD, *J.* 1878, 894) kommt nur Hyoscyamin vor (LADENBURG). In der Wurzel von Scopelia japonica (SCHMIDT, HENSCHKE, *Privatmitth.*) und von Sc. Carniola (DUNSTAN, CHASTON, *B*, 23 [2] 208). In Lactuca sativa während der Blüthe (DYMOND, *Soc.* 61, 90). — *D.* Man erhält das Hyoscyamin aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Atropins, wenn man dieselben in verdünnter salzsaurer Lösung mit $PtCl_4$ fällt. Dabei wird zunächst Atropindoppelsalz niedergeschlagen. Darstellung des Hyoscyamins nach DUQUESNEL: *J.* 1882, 1094. — Hyoscyamin scheidet sich, aus wässrigem Alkohol, in seideglänzenden, kleineren, weniger gut ausgebildeten Nadeln aus, wie Atropin; tetragonale (FOCK, *B.* 21, 1720), glasglänzende Pyramiden oder Tafeln. Schmelzp.: 108,5° (L.). In Wasser und verdünntem Alkohol löslicher als Atropin. Linksdrehend; für die Lösung in absolutem Alkohol ist $[\alpha]_D = -21{,}106 - 0{,}0154.c$ (HAMMERSCHMIDT, *B.* 21, 2784). Geht, bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° oder bei mehrstündigem Stehen in alkoholischer, mit etwas NaOH versetzten Lösung, in Atropin über. Geht, beim Erwärmen mit P_2O_5, Essigsäureanhydrid oder Benzoësäureanhydrid auf 85° oder bei kurzem Behandeln mit kaltem Vitriolöl in Apoatropin über. Beim Stehen mit Vitriolöl wird Belladonin gebildet. Mit Acetylchlorid entsteht kein Acetylderivat. Benzoylchlorid erzeugt Benzoylhyoscyamin und Benzoylatropin. Giebt, bei den Zersetzungen durch Baryt oder Salzsäure, dieselben Spaltungsprodukte wie Atropin: Tropin und Tropasäure (LADENBURG, *B.* 13, 254, 607). Bewirkt eine Erweiterung der Pupille, ganz wie Atropin. Unterscheidet sich vom Atropin durch das Golddoppelsalz. — In der Lösung des salzsauren Salzes bewirkt Pikrinsäure einen gelben, öligen Niederschlag, der sofort zu rechtwinkeligen Plättchen erstarrt. Tannin giebt eine geringe Fällung; mit $PtCl_4$ entsteht gar keine. Die einfachen Salze des Hyoscyamins krystallisiren nicht. — Das Platindoppelsalz krystallisirt triklin (SCHMIDT, LÜDECKE; FOCK, *B.* 21, 1720). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung (L.).

$C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der rasch erstarrt und aus heifsem Wasser in goldglänzenden Blättchen krystallisirt. Er schmilzt nicht in kochendem Wasser (Unterschied von Atropingoldsalz). Schmelzp.: 159—160° (L.); 162° (WILL, *B.* 21, 1720). In Wasser von 60° weniger löslich als das Atropingoldsalz. 100 g wässriger Salzsäure (10 ccm Säure vom spec. Gew. = 1,19 auf 1 l Wasser) lösen bei 58—60° 0,065 g Salz (L.). — $(C_{17}H_{23}NO_3)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 206° (WILL). Für p = 2 ist $[\alpha]_D = -28,6°$ (HESSE, *A.* 271, 104). — Oxalat $(C_{17}H_{23}NO_3)_2.C_2H_2O_4$. Lange Prismen. Schmelzp.: 176° (HESSE).

Benzoylhyoscyamin $C_{24}H_{27}NO_4 = C_{17}H_{22}NO_3.C_7H_5O$. *B.* Entsteht, neben Benzoylatropin, beim Erwärmen von Hyoscyamin mit Benzoylchlorid (SCHMIDT, *Privatmitth.*). — $(C_{24}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 164—170°. — $C_{24}H_{27}NO_4.HCl.AuCl_3$. Amorpher, gelber Niederschlag.

3. **Hyoscin** $C_{17}H_{23}NO_3$. *V.* Neben Hyoscyamin, im Bilsenkrautsamen (LADENBURG, *A.* 206, 299; *B.* 25, 2388). — Zäher Syrup. Zerfällt, beim Erwärmen mit Barytwasser, in Tropasäure und Pseudotropin. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Glänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 198—199°.

Pseudotropin $C_8H_{15}NO$. Beim Erhitzen von Hyoscin mit Baryt (LADENBURG, *A.* 206, 301; LADENBURG, ROTH, *B.* 17, 151). Beim Erwärmen von Benzoylpseudotropin mit HCl (LIEBERMANN, *B.* 24, 2338; HESSE, *A.* 271, 210). Bei allmählichem Eintragen von 10 g Natrium in die siedende Lösung von 10 g Tropinon in 100 g absol. Alkohol (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 941). Beim Eintragen von 5 g Tropin, gelöst in 5 g Fuselöl, in die siedende Lösung von 10 g Natrium in 100 g Fuselöl, und $2^1/_4$ stündigem Kochen (W., *B.* 29, 945). — Trimetrische Prismen oder Taflen (aus Aether) (FOCK, *B.* 25, 928). — Schmelzp.: 106° (L.); 108° (W.). Siedep.: 241—243°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Beim Erhitzen mit Eisessig-Schwefelsäure entsteht Tropidin. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht Tropinon und mit verd. Chamäleonlösung Pseudotropigenin. — $C_8H_{15}NO.HCl$. Glänzende Prismen (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei 280—282° unter Zersetzung. Spielend leicht löslich in Wasser, leicht in heifsem, absol. Alkohol. — $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Trimetrische (MILCH, *B.* 25, 2391) Prismen. Glasglänzende, orangerothe Täfelchen. Schmilzt nach dem Entwässern, unter Zersetzung, bei 205—206°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Eigelber, flockiger Niederschlag. Goldgelbe, glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 225°, unter Zersetzung (L). — $(C_8H_{15}NO)_2.H_2SO_4$ (bei 70°) (LIEBERMANN, LIMPACH, *B.* 25, 928). Leicht löslich in heifsem Wasser. — Atropasaures Pseudotropin $C_8H_{15}NO.C_9H_8O_2$. Schmelzp.: 132° (L., L., *B.* 25, 938). — Opiansaures Pseudotropin $C_8H_{15}NO.C_{10}H_{10}O_5$. Glasglänzende Krystalle. Schmelzp.: 153—154° (LIEBERMANN, *B.* 29, 2035. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aceton.

Jodmethylat $C_8H_{15}NO.CH_3J$. Rhomboëder. Schmilzt etwas über 270° (HESSE, 271, 212). — $C_8H_{15}NO.CH_3Cl$. Rhomboëder. — $(C_8H_{15}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Schmelzpunkt: 216° (H.).

Benzoylpseudotropin, Tropacocaïn $C_{15}H_{19}NO_2 = C_8H_{14}NO.C_7H_5O$. *V.* In javanischen Cocablättern (GIESEL, *B.* 24, 2336). Lässt sich, durch seine Löslichkeit in NH_3, von den übrigen Alkaloïden in den Cocablättern trennen (HESSE, *A*, 271, 208). — Krystallmasse. Schmelzp.; 49° (LIEBERMANN, *B.* 24, 2337; WILLSTÄTTER, *B.* 29, 943). Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Optisch inaktiv. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. — $C_{15}H_{19}NO_2.HCl$. Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 271° unter Zersetzung (W.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem absol. Alkohol. Wird von HCl leicht in Benzoësäure und Pseudotropin $C_8H_{15}NO$ gespalten. — $(C_{15}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 120°). Niederschlag. — $C_{15}H_{19}NO_2.HCl.AuCl_3$. Niederschlag; gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 207—208° unter Zersetzung. — $C_{15}H_{19}NO_2.HBr$. Lange, seideglänzende Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Jodmethylat $C_{15}H_{19}NO_2.CH_3J$. Krystalle (HESSE, *A.* 271, 209). Wenig löslich in kaltem Alkohol. — $C_{15}H_{19}NO_2.CH_3Cl$. Nadeln oder Prismen. — $(C_{15}H_{19}NO_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Nädelchen. — $C_{15}H_{19}NO_2.CH_3Cl.AuCl_3$. Gelber Niederschlag.

Cinnamylpseudotropin $C_{17}H_{21}NO_2 = C_8H_{14}NO(CO.CH:CH.C_6H_5)$. Schmelzp.: 87 bis 88° (LIEBERMANN, *B.* 24, 2344). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{17}H_{21}NO_2.HCl$. Nädelchen. — $(C_{17}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Unlösliche Nädelchen.

Mandelsäurepseudotropin, Pseudohomoatropin $C_{16}H_{21}NO_3 = C_8H_{14}NO.CO.CH(OH).C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Pseudotropin mit Mandelsäureanhydrid (LIEBERMANN, LIMPACH, *B.* 25, 931). Bei wiederholtem Abdampfen eines Gemisches aus Pseudotropin

und Mandelsäure mit verd. HCl (L., L.) — Ueberschüssige Mineralsäuren spalten in Pseudotropin und Mandelsäure. — $(C_{16}H_{21}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag. — $(C_{16}H_{21}NO_3)_2.H_2SO_4$. Niederschlag.

Tropylpseudotropin $C_{17}H_{23}NO_3 = C_8H_{14}NO.C_9H_9O_2$. *B.* Bei wiederholtem Abdampfen eines Gemisches aus Pseudotropin und Tropasäure mit verd. HCl (LIEBERMANN, LIMPACH, *B.* 25, 934). — Krystallmasse. Schmelzp.: 86—88°. Die alkoholische Lösung ist schwach linksdrehend. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl$. Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 183°. Aeufserst löslich in Wasser. — $(C_{17}H_{23}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 90°). Hellgelber, flockiger Niederschlag. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 135°.

4. **Scopolamin** $C_{17}H_{21}NO_4$. a. l-Scopolamin. *V.* Neben Hyoscyamin im Bilsenkrautsamen (LADENBURG, *A.* 206, 299). In Atropa Belladonna (DÜRKOPF, *B.* 22, 3183). In der Wurzel von Scopolia japonica (SCHMIDT, HENSCHKE, *Privatmitth.*). In der Wurzel von Scopolia atropoïdes; in kleiner Menge in den Blättern von Duboisia myoporoides (E. SCHMIDT, *Arch. d. Pharm.* 230, 689). — *D.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Hyoscyamins. Durch Darstellung des Golddoppelsalzes trennt man es von dem noch beigemengten Hyoscyamin. — Krystalle. Schmelzp.: 59° (SCHMIDT); wird meist amorph erhalten (HESSE, *A.* 271, 111). Für p = 2,65 ist bei 15° (und in absol. Alkohol) $[\alpha]_D = -13,7°$. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Gleicht in seinem Verhalten dem Hyoscyamin und wirkt ebenso stark mydriatisch. Zerfällt, beim Erwärmen mit Barytwasser, in Tropasäure und Oscin $C_8H_{13}NO_2$.

Salze: LADENBURG, *B.* 14, 1870; HESSE, *A.* 271, 112. — $C_{17}H_{21}NO_4.HCl + 2H_2O$. Prismen (SCHMIDT). — $C_{17}H_{21}NO_4.HCl.AuCl_3$. Breite, gelbe Prismen (aus heifsem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 198—199°. 1 Thl. löst sich bei 50° in 510 Thln. salzsäurehaltigem Wasser (1 l Wasser, 10 ccm HCl vom spec. Gew. = 1,19) (H., *B.* 29, 1775). — $C_{17}H_{21}NO_4.HBr + 3H_2O$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 181° (H., *B.* 29, 1775). Löst sich bei 15° in 4 Thln. Wasser und 21,5 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,82). Das entwässerte Salz krystallisirt, aus Alkohol von 95%, in Prismen, die $2H_2O$ enthalten; aus absolutem Alkohol scheidet es sich in wasserfreien Rhomboëdern aus. Für die Lösung von 2,5 g (wasserfreiem) Salz in 35,65 g H_2O ist bei 15,8° $[\alpha]_D = -25,43°$ (SCHM.). — $C_{17}H_{21}NO_4.HJ$. Kleine, monokline Prismen. Mäfsig löslich in Wasser. Rechtsdrehend. — $(C_{17}H_{21}NO_4)_2.H_2SO_4$. Feine Nädelchen; leicht löslich in Wasser (SCHM.). — Pikrat $C_{17}H_{21}NO_4.C_6H_3(NO_2)_3O$. Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 187—188° (SCHMIDT).

Jodmethylat $C_{17}H_{21}NO_4.CH_3J$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 215° (SCHMIDT). Schwer löslich in Alkohol. — $C_{17}H_{21}NO_4.CH_3Cl.AuCl_3$. Goldgelbe Blätter. Schmelzp.: 145—146°.

Jodäthylat $C_{17}H_{21}NO_4.C_2H_5J$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185—186° (SCHMIDT). — $C_{17}H_{21}NO_4.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Amorph. Schmelzp.: 102—103°.

Acetylscopolamin $C_{19}H_{23}NO_5 = C_{17}H_{20}NO_4.C_2H_3O$. *B.* Aus Scopolamin und Acetylchlorid (SCHMIDT). — Syrup. — $C_{19}H_{23}NO_5.HCl.AuCl_3$. Blassgelbe Warzen. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Benzoylscopolamin $C_{24}H_{25}NO_5 = C_{17}H_{20}NO_4.C_7H_5O$. — $(C_{24}H_{25}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 199—200° (SCHMIDT). — $C_{24}H_{25}NO_5.HCl.AuCl_3$. Amorph. Schmelzp.: 161°.

b. i-Scopolamin. *B.* Beim Behandeln von l-Scopolaminhydrobromid mit Ag_2O (SCHMIDT). — Nadeln oder Rhomboëder. Schmelzp.: 55—56°. — $C_{17}H_{21}NO_4.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 208—210°. — $C_{17}H_{21}NO_4.HBr$ (bei 100°). Krystallisirt schwer; leicht löslich. Identisch mit Atroscin (s. u.) (?).

5. **Atroscin** $C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O$. *V.* Neben Hyoscin in der Wurzel von Scopolia atropoides (HESSE, *B.* 29, 1777). Zur Trennung von Scopolamin krystallisirt man das, im Exsiccator entwässerte, rohe Hydrobromid wiederholt aus wenig heifsem Alkohol (von 97%) um. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 36—37°. Wird im Exsiccator wasserfrei und schmilzt dann bei 50°. Wasserfreies Atroscin scheidet sich, aus $CHCl_3$, amorph aus. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Wasser. Inaktiv. Zerfällt, beim Kochen mit kalihaltigem Wasser, in Oscin und Atropasäure. Wirkt mydriatisch, wie Atropin, aber die accommodationslähmende Wirkung ist eine viel stärkere. — $C_{17}H_{21}NO_4.HCl$. Lange Nadeln. — $C_{17}H_{21}NO_4.HCl.AuCl_3$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 201—202°. Löst sich bei 50° in 690° Thln. Wasser, das in 1 Liter 10 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) enthält. — $C_{17}H_{21}NO_4.HBr + \frac{1}{2}H_2O$. Warzen (aus Alkohol von 97%).

Identisch mit i-Scopolamin (?).

Als Duboisin kamen unreines Hyoscyamin und Hyoscin im Handel vor (LADENBURG, PETERSEN, *B.* 20, 1661).

6. **Oscin, Scopolin, Oxytropin (Pseudotropin)** $C_8H_{13}NO_2$. *V.* Im rohen Belladonin (MERLING, *B.* 17, 384; vgl. LADENBURG, ROTH, *B.* 17, 153). — *B.* Entsteht, neben Tropasäure, bei mehrstündigem Erwärmen von 1 Tbl. Scopolamin mit der Lösung von 2 Thln. krystallisirten Barythydrates in 12 Thln. Wasser auf 60° (LADENBURG, ROTH, *B.* 17, 151; SCHMIDT). Beim Kochen von Belladonin oder Atropanin mit Barytwasser (+ Alkohol) (HESSE, *A.* 261, 100; 271, 114). — Rhomboëder. Schmelzp.: 110°. Siedep.: 241—243°. Spec. Gew. = 1,0890 bei 133,9°/4°; Molekularrefraktion = 66,30 (EYKMAN, *B.* 25, 3073). Spec. Gew. = 1,0158 bei 105°/4° (E., *B.* 26, 1401). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Aether. Zerfließlich. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Tropinsäure. Beim Erhitzen der essigsauren Lösung mit Vitriolöl entsteht Tropidin. — $(C_8H_{18}NO_2HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Kleine, orangerothe, monokline (MILCH, *A.* 276, 345) Prismen. Schmelzp.: 186° (H.); 228—230° (SCHM.). Leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3 + {}^1/_2H_2O$. Kleine, glänzende, rhombische (?) Krystalle.

Jodmethylat $C_8H_{13}NO_2.CH_3J$. Aus Oscin (in wässriger Lösung) und CH_3J (LADENBURG, ROTH, *B.* 17, 151). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_{13}NO_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe, glänzende Blättchen.

Benzoyloscin $C_{15}H_{17}NO_3 = C_8H_{12}NO_2.C_7H_5O$. *B.* Aus Oscin und Benzoësäureanhydrid bei 100° (HESSE, *A.* 271, 119). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 59°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $C_{15}H_{17}NO_3.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Gelbe, glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 184°.

7. **Belladonin** $C_{17}H_{21}NO_2$ (bei 100°). *V.* Neben Atropin im käuflichen „Belladonin" (KRAUT, *B.* 13, 165; vgl. *A.* 148, 236; MERLING, *B.* 17, 381). Kocht man das „Belladonin" mit Barytwasser, so geht das beigemengte Atropin in Lösung. — *B.* Beim Stehen einer Lösung von Atropin oder Hyoscyamin in Vitriolöl; bei mehrstündigem Erhitzen von Hyoscyamin, Atropin oder Apoatropin auf 120—130°; bei wiederholtem Eindampfen von Apoatropin mit HCl (HESSE, *A.* 277, 295). — Firniss. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Bei anhaltendem Kochen mit Baryt, Wasser und Alkohol erfolgt Spaltung in Pseudotropin $C_8H_{15}NO$ und eine Säure $C_{10}H_{12}O_8$ (?), welche, beim Kochen mit Barytwasser, theilweise in α-Isatropasäure $C_9H_8O_2$ übergeht (M.). Beim Erhitzen mit rauch. HCl auf 100° erfolgt hauptsächlich Spaltung in Pseudotropin und Atropasäure. — $(C_{17}H_{21}NO_2.HCl).PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. Schmilzt, wasserfrei, bei 229°. Fast unlöslich in kaltem Wasser (M.). — $C_{17}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$ (?). Gelber, pulveriger Niederschlag. Schmilzt oberhalb 120° (H.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (M.).

16. Alkaloïde in der Wurzel von **Baptisia tinctoria:** GREENE, *J.* 1880, 999.

17. Bebeerin, Bebirin, Buxin, Pelosin $C_{18}H_{21}NO_3$. *V.* Findet sich neben Siperin, in der Rinde von Nectandra Rodiaei (Bebeeru Sipeeri) (Brittisch-Guiana) (MACLAGAN, *A.* 48, 109; MACLAGAN, TILLEY, *A.* 55, 105; PLANTA, *A.* 77, 333). In der Rinde und den Blättern von Buxus sempervirens (FAURÉ, *Berz. Jahresb.* 11, 245; WALZ, *J.* 1860, 548; BARBAGLIA, *J.* 1871, 771; ALESSANDRI, *G.* 12 97; FLÜCKINGER, *J.* 1869, 739). In der Wurzel von Cissampelos Pareira, *Lam.* (WIGGERS, *A.* 33, 81; BÖDEKER, *A.* 69, 53; FLÜCKIGER, *J.* 1869, 738). — *D.* Die Rinde von Nectandra Rod. wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung koncentrirt und mit NH_3 gefällt. Den Niederschlag trocknet man, löst ihn dann in verdünter Schwefelsääure, fällt abermals mit NH_3 und behandelt den getrockneten Niederschlag mit Aether, der Bebirin löst und Siperin zurücklässt (MALCAGAN). Das rohe Bebirin wird in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Bleizucker und etwas Kali gefällt und dem getrockneten Niederschlage, durch Auskochen mit wasserfreiem Aether, das Bebirin entzogen (PLANTA). — *D.* Aus Buxus: BARBAGLIA, *J.* 1871, 777; ALESSANDRI, *G.* 12, 97; — aus Cissampelos: FLÜCKIGER, *J.* 1869, 738. — Bebirin scheidet sich, aus der Lösung in $CHCl_3$ und Aceton, amorph aus und schmilzt dann bei 180°; es ist leicht löslich in Alkohol. Beim Umkrystallisiren, aus Holzgeist, scheidet es sich aber in kleinen, glasglänzenden Prismen aus, die bei 214° schmelzen und schwer löslich sind in Holzgeist (SCHOLTZ, *B.* 29, 2056). Beim Umkrystallisiren aus $CHCl_3$ oder Aceton geht die krystallisirte Modifikation wieder in die amorphe über. Für die 1,6 procentige Lösung in absol. Alkohol ist bei 28° $[\alpha]_D$ = — 298° (SCH.). Durch eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalze entsteht die Verbindung $C_{18}H_{19}NO_4$. Beim Destilliren (von „Pelosin") mit Kali entstehen: Methylamin, Dimethylamin u. A. (WILLIAMS, *J.* 1858, 375). — $C_{18}H_{21}NO_3.HCl$. Amorph (BÖDEKER). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Hydrochlorid des krystallisirten Bebirins krystallisirt in Nädelchen, die bei 259 bis 260° schmelzen. Eine Lösung des Bebirins wird durch NaCl völlig ausgefällt als Bebirin-

hydrochlorid (Palm, *Fr.* 22, 227). — $(C_{18}H_{21}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Schwach orangegelbes, amorphes Pulver (P.). — $(C_{18}H_{21}NO_3)_2.H_2SO_4$ (M.). — $(C_{18}H_{21}NO_3)_2.H_2CrO_4 + H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag (Bödeker). — $C_{18}H_{21}NO_3.H_2CrO_4 + H_2O$ (Flückiger).

Jodmethylat $C_{18}H_{21}NO_3.CH_3J$. Seideglänzende, feine Nadeln. Schmelzp.: 268—270° (Scholtz, *B.* 29, 2057).

Acetylbebirin $C_{20}H_{23}NO_4 = C_{18}H_{20}NO_3.C_2H_3O$. *B.* Beim Erwärmen von krystallisirtem Bebirin mit Essigsäureanhydrid auf 45° (Scholtz, *B.* 29, 2057). — Schmelzp.: 147—148°.

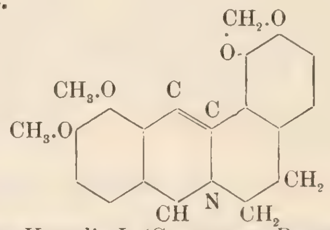
Benzoylbebirin $C_{25}H_{25}NO_4 = C_{18}H_{20}NO_3.C_7H_5O$. *B.* Aus Bebirin und Benzoësäureanhydrid (Scholtz). — Schmelzp.: 139—140°.

Verbindung $C_{18}H_{19}NO_4$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Bebirin, gelöst in Natronlauge, mit rothem Blutlaugensalz (Scholtz, *B.* 29, 2058). Man fällt durch NH_4Cl. — Krystalle (aus Alkohol). Verkohlt oberhalb 260°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol.

Siperin, Flavobuxin, Pelluteïn $C_{18}H_{19}NO_3$. *V.* In der Rinde von Nectandra Rodiaei (Maclagan, *A.* 48, 109); in der Rinde und den Blättern von Buxus sempervirens (Walz, *J.* 1859, 565; Flückiger, *J.* 1869, 740); in der Wurzel von Cissampelos Pareira (Bödeker, *A.* 69, 59). — Rothbraunes Harz. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether (Maclagan). Nach Bödeker ist Pelluteïn unlöslich in Aether, verhält sich sonst aber wie Bebirin (Pelosin). — $(C_{18}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Nach Barbaglia (*G.* 13, 249; *B.* 17, 2655) finden sich in der Rinde und den Blättern von Buxus sempervirens: Parabuxin, Buxin, Buxinidin und Paxabuxinidin. Versetzt man eine koncentrirte, alkoholische Lösung dieser Alkaloïde mit Oxalsäure, so werden nur Buxidin und Parabuxin ausgefällt. Werden diese beiden Alkaloïde, aus saurer Lösung, durch Soda gefällt, so entzieht Aether dem Niederschlage nur Parabuxin. Das Parabuxinidin krystallisirt; die anderen Alkaloïde sind amorph.

18. Alkaloïde in Berberis vulgaris.

1. **Berberin** $C_{20}H_{17}NO_4 + 6H_2O$ =  $+ 6H_2O$.

V. In der Rinde von Xanthoxylon clava Herculis *L.* (Chevallier, Pelletan, *Berz. Jahresb.* 7, 266; Perrins, *A. Spl.* 2, 171). In der Wurzelrinde von Berberis vulgaris (Büchner, *A.* 24, 228) und B. aquifolium (Rüdel, *Privatmitth.*). In der Colombowurzel (von Cocculus palmatus *De Cand.*) (Bödeker, *A.* 69, 40). Im Holze von Menispermum fenestratum (Perrins, *A.* 83, 276). In der Rinde von Caelocline polycarpa *De C.* (Westafrika) (Daniel, *A.* 105, 360; Stenhouse, *A.* 95, 108). In Xanthorriza apiifolia, Hydrastis canadensis und anderen Pflanzen (Perrins, *A. Spl.* 2, 172). In Leontice thalictroïdes (Mayer, *J.* 1864, 452). In der Rinde von Geoffroya jamaïcensis (Gastell, *J.* 1866, 480). Neben einem anderen Alkaloide (*Coptin*) in Coptis trifolia Salisbury (Gross, *J.* 1874, 914). In der Wurzelrinde von Toddalia aculeata und der Rinde von Evodia Meliaefolia (Perkin, Hummel, *Soc.* 67, 414). — *B.* Beim Erhitzen von Canadin (s. d.) mit Alkohol und Jod (Schmidt, *Privatmitth.*). — *D.* Man kocht die Wurzel von Hydrastis canadensis mit Wasser aus und behandelt das verdampfte Extrakt mit starkem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird mit $^1/_4$ Vol. Wasser vermischt, $^5/_6$ des Alkohols abdestillirt und der heifse Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das auskrystallisirte Berberinsulfat zerlegt man durch frischgefälltes Bleioxyd (Merril, *J.* 1864, 452.) — Man kocht 3 Stunden lang 20 Thle. des fein zertheilten Holzes von Coscinium fenestratum mit einer (durch Erhitzen von 1 Thl. Bleizucker, 1 Thl. Bleiglätte mit 3 Thln. H_2O und nachheriges Zufügen von 100 Thln. H_2O bereiteten) Lösung von Bleiessig und dampft die Lösung ein. Es krystallisirt Berberin aus, und die Mutterlauge giebt, auf Zusatz von HNO_3, Berberinnitrat, das man durch KOH zerlegt. Das freie Berberin löst man in siedendem Wasser, fällt die Lösung mit Bleiessig, reinigt das aus dem Filtrate anschiefsende Berberin durch Behandeln mit H_2S und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser (Stenhouse, *J.* 1867, 307). Reines Berberin erhält man durch 12stündiges Kochen von 2 g Acetonberberin mit 50 ccm absol. Alkohol und 5 ccm $CHCl_3$ (Gaze, *Privatmitth.*).

Man verdunstet das Lösungsmittel und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. Das so bereitete Berberin bildet gelbbraune Nadeln; hält $6H_2O$ und, nach dem Trocknen bei 100°, $2H_2O$ und schwärzt sich oberhalb 150° (GAZE). Das aus Berberinsulfat durch Baryt abgeschiedene, dann bei 100° getrocknete und aus Wasser umkrystallisirte Berberin bildet kleine, rothgelbe Nadeln, die auch $6H_2O$ enthalten, davon leicht $^1/_2 H_2O$ abgeben, bei 100° alles Wasser verlieren und bei 145° (GAZE) schmelzen. Es zieht an feuchter Luft CO_2 an (das aus der Acetonverbindung bereitete Berberin zieht keine Kohlensäure an). Hält $5^1/_2 H_2O$ und bei 100° getrocknet $2^1/_2 H_2O$ (PERKIN, *Soc.* 55, 68). Krystallisirt (aus $CHCl_3$) mit 1 Mol. $CHCl_3$ in triklinen (HÖFINGHOFF, *J.* 1889, 1970) Tafeln. Wird oberhalb 100° braun und zersetzt sich völlig oberhalb 160°. Inaktiv. Löslich bei 21° in 4,5 Thln. Wasser (LLOYD, *Soc.* 38, 169), leicht in heifsem Wasser und Alkohol, wenig in $CHCl_3$. Löslich in 100 Thln. kalten Alkohols (PROCTER, *J.* 1864, 453). Fast unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn und Essigäther. Liefert mit Aethyljodid nur Berberinhydrojodid. Zerfällt, beim Kochen mit HJ, in 2 Mol. CH_3J und Berberolin $C_{18}H_{13}NO_4$. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Berberilsäure $C_{20}H_{19}NO_9$, Anhydroberberilsäure $C_{20}H_{17}NO_8$, Berberal $C_{20}H_{17}NO_7$, Oxyberberin, Dioxyberberin, Berilsäure $C_{20}H_{15}NO_8$, Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$, ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid und Hydrastsäure $C_9H_6O_6$ (PERKIN, *Soc.* 57, 1014). Ber der Oxydation mit koncentrirter Salpetersäure enrstehen Berberonsäure und etwas Cinchomeronsäure (MAYER, *M.* 13, 354). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Berberinsäure $C_8H_8O_4$ und die Säure $C_9H_8O_5$ (HLASIWETZ, GILM, *J.* 1864, 407) und daneben NH_3, Wasserstoff und Isochinolin (?) (BERNHEIMER, *G.* 13, 342). Wird von Zink und Schwefelsäure zu Hydroberberin reducirt. Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Berberin mit gelbem Schwefelammonium fällt ein Berberinpolysulfid (?) aus (FLEITMANN; BERNHEIMER, *G.* 13, 346). Die Berberinsalze sind meist goldgelb und in Wasser leichter löslich als in verdünnten Säuren; namentlich gilt dies für das Nitrat. Charakteristisch für Berberin ist sein Superjodid. Reaktionen des Berberins: HIRSCHHAUSEN, *Fr.* 24, 157; PERKIN, *Soc.* 55, 68.

Salze: FLEITMANN, *A.* 59, 168; PERRINS, *A. Spl.* 2, 176; HENRY, *A.* 115, 133. ($B = C_{20}H_{17}NO_4$). — $B.HCl + 2H_2O$. Feine, gelbe Nadeln (F.); spec. Gew. = 1,397 bei 19,4°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). Krystallisirt, aus verd. wässriger Lösung, mit $4H_2O$ (SCHILBACH, *Privatmitth.*). — $(B.HCl)_2.HgCl_2$. Seideglänzende, gelbe Nadeln. Liefert, beim Umkrystallisiren aus Wasser, das Salz $B.HCl.HgCl_2$ (HINTERBERGER, *A.* 82, 314). — $(B.HCl)_2.Hg(CN)_2$ (KOHL, SWOBODA, *J.* 1852, 550). Gelbe Nadeln; unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $(B.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine Nadeln; fast unlöslich in Wasser (FLEITMANN; PERRINS). Spec. Gew. = 1,758 bei 19°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). Hält $1H_2O$ (RÜDEL). — $B.HCl.AuCl_3$. Amorpher, brauner Niederschlag; krystallisirt, aus alkoholischer Salzsäure, in kleinen Nadeln (F.; H.). — $B.HClO_3$ (F.). — $B.HBr + 2H_2O$. Gelbe Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.), unlöslich in KBr (P.). — Perbromid $C_{20}H_{17}NO_4.HBr.Br_4 + H_2O$. Rothbrauner Niederschlag, erhalten aus Berberinsulfat und überschüssigem Bromwasser (GAZE; LINK, *Arch. d. Pharm.* 230, 736). Wird von kaltem Alkohol in $C_{20}H_{17}NO_4.HBr.Br_2$ umgewandelt; beim Kochen mit Alkohol hinterbleibt $C_{20}H_{17}NO_4.HBr$. — $B.HJ$. Kleine gelbe Nadeln (P.); löslich in 2130 Thln. kalten Wassers (H.), fast unlöslich in Alkohol. — $B.HJ.J_2$. *D.* Durch Fällen von salzsaurem Berberin mit einer Lösung von Jod in KJ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 331). — Lange, dünne, braune, diamantglänzende Nadeln (aus kochendem Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (P.), sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Wasser, so scheiden sich grüne, metallglänzende Blätter einer anderen Verbindung aus (P.). — $B.HNO_3$. Gelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in selbst sehr verdünnter Salpetersäure (P.). — $B_2.H_2S_6$. Braune, glänzende, geruchlose Nadeln, erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Berberinsulfatlösung mit braungelbem Schwefelammonium (E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Wendet man ein blos gelbes Schwefelammonium an, so entsteht ein Pentasulfid $B_2.H_2S_5$, das rothbraune Nadeln bildet und sich in verd. Alkohol leichter löst als das Hexasulfid (GAZE, *Privatmitth.*). — $B_2.H_2S_2O_3 + Ag_2S_2O_3$. Scheidet sich aus einer warmen Lösung von Berberinnitrat in verdünntem Alkohol, durch Zusatz einer Lösung von $AgNO_3$ in $Na_2S_2O_3$, in citronengelben, kleinen Prismen ab (P.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist. — $B.H_2SO_3$. Hellgelber Niederschlag (PERKIN, *Soc.* 57, 1098). Krystallisirt unzersetzt aus verd. Potaschelösung. — $B.H_2SO_4$. Feine, gelbe Krystalle (F.); löslich in 100 Thln Wasser bei 21° (LLOYD). — $B.H_2CrO_4$. Wird durch Fällen des salzsauren Salzes mit $K_2Cr_2O_7$ erhalten (F.). Scheidet sich, aus siedenden Lösungen, in orangegelben Nadeln aus. Aeufserst schwer löslich in Wasser (P.). — Dioxalat $B.C_2H_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag (H.). — Disuccinat $B.C_4H_6O_4$. Bräunliche Nadeln (aus Wasser) (H.). — Ditartrat $B.C_4H_6O_6 + {}^1/_2 H_2O$. Lange, seideglänzende, zeisiggelbe Nadeln. Löslich in 130 Thln. kalten Wassers oder starken Alkohols (H.). — Verbindung mit

Brechweinstein $B.C_4H_6(SbO)O_6$. Faserige Aggregate; löslich in Wasser und Alkohol (STENHOUSE, *A.* 129, 26). — B.HCN. Bräunlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser (H.). Existirt nicht (FLÜCKIGER, *J.* 1872, 748). — $B_4[4HCN.Fe.(CN)_2]$. Grünlichbraune, mikroskopische Nadeln; sehr schwer löslich in warmem Alkohol oder Wasser. Löslich in 1250 Thln. kalten Wassers (H.). — $B_3[3HCN.Fe(CN)_3]$. Ist nach dem Trocknen apfelgrün (H.). — B.HCNS. Zeisiggelbe Nadeln (aus Alkohol). Löslich in 4500 Thln. kalten Wassers und in 470 Thln. kalten, starken Alkohols (H.). — Pikrat $C_{20}H_{17}NO_4.C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in siedendem (H.).

Verbindung mit Chloroform $C_{20}H_{17}NO_4.CHCl_3$. Glänzende, trikline (HÖFINGHOFF) Tafeln. Schmilzt, unter Aufschäumen, gegen 179° (E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). Kaum löslich in Wasser oder Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Bleibt bei 100° unverändert. Wird von verd. Säuren nicht zerlegt. — Verbindung $C_{20}H_{17}NO_4.2CHCl_3$. Prismen (GAZE, *Privatmitth.*). Verliert bei 100° 1 Mol. $CHCl_3$.

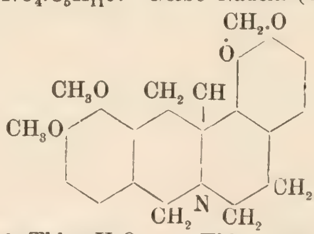
Alkoholat $C_{20}H_{17}NO_4.C_2H_6O$. Gelb, krystallinisch (GAZE, *Privatmitth.*). Wird durch Wasser zerlegt.

Verbindung mit Aceton $C_{20}H_{17}NO_4.C_3H_6O$. *D.* Man versetzt eine heifse, filtrirte Lösung von 50 g krystall. Berberinsulfat in 1 l Wasser und 500 g Aceton mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion (GAZE, *Privatmitth.*). — Citronengelbes Krystallpulver. Rothgelbe Tafeln (aus Aceton). Verliert, schon beim Kochen mit $CHCl_3$, alles Aceton.

Methylberberinjodid $C_{20}H_{17}NO_4.CH_3J$. Sehr feine Nadeln (aus Holzgeist) (BERNHEIMER, *G.* 13, 345).

Aethylberberinjodid $C_{20}H_{17}NO_4.C_2H_5J$. *B.* Aus Berberin, $C_2H_5.J$ und Alkohol bei 100° (HENRY). — Hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser. — $C_{20}H_{17}NO_4.C_2H_5Cl + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (GAZE, *Privatmitth.*).

Berberin-Jodisoamylat $C_{20}H_{17}NO_4.C_5H_{11}J$. Gelbe Nadeln (GAZE, *Privatmitth*).

Hydroberberin $C_{20}H_{21}NO_4$ = 

. *D.* Man bringt in einen Kolben 6 Thle. Berberin, 100 Thle. H_2O, 10 Thle. H_2SO_4, 20 Thle. Eisessig, genügend Zink, einige Streifen Platinblech und erhitzt zum Kochen. Sobald die Lösung (nach 1—2 Stunden) nicht mehr heller wird, wird dieselbe filtrirt, etwaige krystallinische Ausscheidungen in verdünnter Schwefelsäure gelöst und alle Lösungen durch NaCl gefällt. Der abgepresste Niederschlag wird in siedendem Alkohol gelöst und durch alkoholisches Ammoniak zerlegt (HLASIWETZ, GILM, *A. Spl.* 2, 192). Man krystallisirt das Hydroberberin aus Benzol um (LINK, *Arch. d. Pharm.* 230, 734). — Kleine, diamantglänzende Krystallkörner oder längere, flache, monokline (HÖFINGHOFF, *J.* 1889, 1970) Nadeln (aus Alkohol). Oktaëder (aus Essigäther). Schmelzp: 167° (E., SCHMIDT, *Privatmitth.*). Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und viel leichter in CS_2 und $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit gelbgrüner Farbe. Wird von Oxydationsmitteln (HNO_3) leicht in Berberin zurückverwandelt; aus einer Lösung von Hydroberberin in CS_2 wird, durch Brom, Bromwasserstoffberberin gefällt; ebenso wirkt Jod. — $C_{20}H_{21}NO_4.HCl$. Scheidet sich aus der Lösung von Hydroberberin in verdünnter, warmer Salzsäure gallertartig aus und wandelt sich allmählich in Krystalle um. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Aus der Lösung in wässrigem Alkohol krystallisiren monokline Tafeln. — $(C_{20}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystallkörner (aus heifser, alkoholischer Salzsäure). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{21}NO_4.HBr.Br_4$. Dunkelbraunes Pulver, erhalten durch Fällen von Hydroberberinsulfat mit Bromwasser (LINK). Verliert bei 106° 2 Atome Brom. Beim Kochen mit Alkohol entsteht das Dibromid $C_{20}H_{21}NO_4.Br_2 + 3H_2O$. Dasselbe krystallisirt (aus Wasser) in gelbbraunen Nadeln, die, nach dem Entwässern bei 100°, bei 175—178° unter Zersetzung schmelzen. Das Dibromid wird von Zn + HCl in Hydroberberin zurückverwandelt. Mit alkoholischem Kali entsteht die Verbindung $C_{19}H_{18}NO_4.Br$. — $(C_{20}H_{21}NO_4.Br_2.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, gelber Niederschlag. — $C_{20}H_{21}NO_4.HJ$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_{20}H_{21}NO_4.HNO_3$. Glänzende Blättchen. Sehr schwer löslich. — $(C_{20}H_{21}NO_4)_2.H_2SO_4 + xH_2O$. Haarförmige Krystalle, leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_{20}H_{21}NO_4.H_2SO_4$. Kleine Warzen. — $4C_{20}H_{21}NO_4$.

$3H_2SO_4 + 8H_2O$. Grofse Rhomboëder. Liefert, beim Umkrystallisiren aus Wasser, das Salz $(C_{20}H_{21}NO_4)_2.H_2SO_4$.

Verdindung $C_{19}H_{18}NO_4Br = C_{18}H_{15}BrNO_3.OCH_3$. *B.* Bei einstündigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Hydroberberindibromid mit (1 Mol.) alkoholischem Kali (Link, *Arch. d. Pharm.* 230, 744). — Prismen (aus absol. Alkohol + Essigäther). Schmelzp.: 153—155°. Unlöslich in Wasser. — $C_{19}H_{18}BrNO_4.AgNO_3$. Atlasglänzende Täfelchen.

Methylhydroberberinjodid $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3J$. *D.* Aus Hydroberberin und Methyljodid bei 100° (Bernheimer, *G.* 13, 343). — Warzen und kleine, trimetrische Tafeln (aus Holzgeist). Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Krystallisirt auch mit $1H_2O$ (Gaze, *Privatmitth.*). Schmelzp.: 228—235°. Wird durch Kalilauge nicht verändert. — $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3Cl + 3H_2O$ (G.). — $(C_{20}H_{21}NO_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver (G.). — $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3Cl.AuCl_3$. Gelbrother Niederschlag. Schmelzp.: 198—199° (G.). — $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3.NO_3 + H_2O$. Nadeln. Schmilzt bei 251—252° unter Zersetzung (G.).

Die aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschiedene freie Base $C_{20}H_{21}NO_4(CH_3).OH + 4H_2O$ scheidet sich, aus Aceton, als Krystallpulver aus, das bei 162—164° schmilzt, sich in Aceton leicht löst und an der Luft CO_2 anzieht (Gaze). Durch Trocknen bei 100° im Wasserstoffstrome entsteht daraus Methylhydroberberin $C_{21}H_{23}NO_4 + 2H_2O$. Dieses krystallisirt (aus $CHCl_3$ + Alkohol) in Nadeln, die bei 224—226° schmelzen, keine Kohlensäure anziehen und sich leicht in warmem $CHCl_3$, aber schwer in Aether lösen. — $C_{21}H_{23}NO_4.HCl.AuCl_3 + 2H_2O$. — $C_{21}H_{23}NO_4.H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle.

Aethylhydroberberinjodid $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5J + H_2O$. *B.* Aus Hydroberberin und C_2H_5J bei 100° (Hlasiwetz, Gilm; Gaze, *Privatmitth.*; Link, *Arch. d. Pharm.* 230, 751). — Feine, lichtgelbe, rhombische Prismen. Schmilzt (wasserfrei) bei 225—226°. Salze: Gaze, *Privatmitth.*; Link. — $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5Cl + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Schmilzt, wasserfrei, bei 225°. — $(C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmelzp.: 229—230°. — $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Niederschlag. Schmelzp.: 180°. — $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5Br$. Nadeln. Schmelzp.: 250—251° (L.). — $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5.NO_3 + H_2O$. Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 243—244°.

Die aus dem Jodid, durch Ag_2O, abgeschiedene freie Base $C_{20}H_{21}NO_4.C_2H_5(OH) + 4H_2O$ scheidet sich, aus Aceton, als Krystallpulver, aus, das bei 163—165° (Link) schmilzt und an der Luft CO_2 anzieht. Sie geht, durch Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 100°, in **Aethylhydroberberin** $C_{20}H_{20}(C_2H_5)NO_4 + 4H_2O$ über, das (aus $CHCl_3$ + Alkohol) in Nadeln krystallisirt, bei 233—235° unter Zersetzung schmilzt, sich leicht in $CHCl_3$ löst und keine Kohlensäure anzieht (Gaze). Aethylhydroberberin krystallisirt auch mit $3H_2O$ (Link); bei 100° hinterbleibt $1H_2O$. Beim Erhitzen mit C_2H_5J auf 100°, im Rohr, entsteht Aethylhydroberberinhydrojodid. — $C_{22}H_{25}NO_4.HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln; schmilzt, nach dem Entwässern, bei 261—263° (L.). — $(C_{22}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelber, amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 220—221°. — $C_{22}H_{25}NO_4.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 184—185°. — $C_{22}H_{25}NO_4.HBr$. Nädelchen (L.). — $C_{22}H_{25}NO_4.HJ$. Nadeln. Schmelzp.: 241—242°. Wird, durch Erwärmen mit Kalilauge, nicht zerlegt. — $C_{22}H_{25}NO_4.HNO_3 + 2H_2O$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 131—132° (L.).

Berberilsäure $C_{20}H_{19}NO_9 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H).CO.NH.CH_2.CH_2.C_6H_2(CO_2H)\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$. *B.* Beim Erwärmen des Anhydrids $C_{20}H_{17}NO_8$ (s. u.) mit verd. Kalilauge auf 30° (Perkin, *Soc.* 57, 1048). — Körnig. Schmilzt bei 177—182°, dabei in das Anhydrid übergehend. Sehr leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in Hemipinsäure und den Körper $CH_2.O_2.C_6H_2(CO_2H).CH_2.CH_2.NH_2$. Daneben entsteht Berberilsäureanhydrid. Beim Erhitzen von Berberilsäure auf 250° werden ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid $CH_2.O_2.C_6H_2\langle{}^{CO\,.\,NH}_{CH_2.CH_2}$ und Isovanillinsäure gebildet. — $Ag_2.C_{20}H_{17}NO_9$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{22}H_{23}NO_9 = C_{20}H_{17}NO_9(CH_3)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 173—174° (Perkin). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Anhydrid $C_{20}H_{17}NO_8 = (CH_3O)_2.C_6H_2\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N.C_2H_4.C_6H_2(CO_2H).O_2.CH_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Eingiefsen der heifsen Lösung von 9 g $KMnO_4$ in 500 ccm Wasser in eine auf 70° erwärmte und mit 1 g K_2CO_3 versetzte Lösung von 7 g salzsaurem Berberin in 500 ccm Wasser (Perkin, *Soc.* 55, 78; 57, 1037). Man löst den gefällten Braunstein durch SO_2 und filtrirt. Das Filtrat enthält Oxy- und Dioxyberberin. Den gewaschenen Niederschlag schüttelt man mit verd. Sodalösung bei 40°. Hierbei löst sich Berberilsäure. Das ungelöst bleibende Berberilsäureanhydrid wird mit Wasser gewaschen und, nach dem Trocknen, in 4 Thle. kochender Essigsäure (von 90 %) gelöst.

Nach dem Erkalten und mehrtägigen Stehen krystallisirt zunächst Berberilsäureanhydrid aus; gelöst bleibt Berberal $C_{20}H_{17}NO_7$. Entsteht auch beim Erhitzen der Berberilsäure für sich, oder beim Kochen derselben mit verd. H_2SO_4. Beim Erhitzen der Verbindung von Hemipinsäure mit ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäure $CH_2.O_2.C_6H_2(CO_2H).CH_2.CH_2.NH_2$ auf 180—200° (PERKIN). — Flache, glänzende Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 236 bis 237°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol, Ligroïn und Aceton, leicht in heifsem Eisessig. Löst sich unzersetzt bei 30—40° in Soda. Löst sich in NH_3 oder Natron, dabei in Berberilsäure übergehend. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{20}H_{16}ClNO_7$, den Körper $C_{20}N_{19}NO_7$ und Berberilsäurechlorid. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellbrauner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Fällt, in der Kälte, als gelatinöser Niederschlag aus.

Methylester $C_{21}H_{19}NO_8 = C_{20}H_{16}NO_8.CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (PERKIN). — Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 178—179°. Sehr schwer löslich in Alkohol u. s. w.

Acetylderivat $C_{22}H_{19}NO_9 = (CH_3O)_2.C_6H_2\langle{CO \atop CO}\rangle N.C_2H_4.C_6H_2\langle{CO.O.C_2H_3O \atop O_2.CH_2}$. *B.* Aus dem Anhydrid $C_{20}H_{17}NO_8$ und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* 57, 1041). — Glänzende Prismen (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 139—140°. Sehr leicht löslich in Eisessig. Wird durch Kochen mit verd. H_2SO_4 leicht verseift.

Chlorid $C_{20}H_{16}ClNO_7 = (CH_3O)_2.C_6H_2\langle{CO \atop CO}\rangle N.C_2H_4.C_6H_2(COCl).O_2.CH_2$. *B.* Beim Kochen von 3 g des Anhydrids $C_{20}H_{17}NO_8$ mit 50 g $CHCl_3$ und 8 g PCl_5 (PERKIN, *Soc.* 57, 1042). — Dicke Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 167°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.

Verbindung $C_{20}H_{19}NO_7$. *B.* Man kocht ½ Stunde lang 3 g Berberilsäureanhydrid mit 40 g $CHCl_3$ und 6 g PCl_5, verjagt das Chloroform, schüttelt den Rückstand mit Wasser und löst ihn dann in viel kochendem Alkohol. Das Auskrystallisirte kocht man mit Benzol, verdunstet die Benzollösung und krystallisirt den Rückstand dreimal aus Alkohol um (PERKIN, *Soc.* 57, 1044). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 139—140°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Ligroïn, äufserst leicht in $CHCl_3$ und Benzol; die Lösungen fluoresciren wie jene des Chinins. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Berberilsäure.

Amid $C_{20}H_{18}N_2O_7 = (CH_3O)_2.C_6H_2\langle{CO \atop CO}\rangle N.C_2H_4.C_6H_2(CO.NH_2).O_2.CH_2$. *B.* Aus dem Chlorid und alkoholischem NH_3 bei 100° (PERKIN, *Soc.* 57, 1046). — Federartige Krystalle (aus Weingeist). Schmelzp.: 203°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Anilid $C_{26}H_{22}N_2O_7 = C_{10}H_{18}O_4.N.C_2H_4.C_6H_2(CO.NH.C_6H_5).O_2:CH_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 199° (PERKIN). Schwer löslich in kaltem Alkohol und CS_2.

Verbindungen $C_{20}H_{17}NO_7$. a. Berberal $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO.\overline{N.CH_2.CH_2.}C_6H_2\langle{O \atop O}\rangle CH_2$ (CO an N und C_6H_2 gebunden). *B.* Bei der Oxydation von Berberin durch $KMnO_4$ (PERKIN, *Soc.* 55, 81; 57, 1062). Man verdunstet die essigsauren Filtrate vor der Darstellung des Berberilsäureanhydrids und krystallisirt den Rückstand aus heifsem Wasser um. Entsteht auch beim Erhitzen von Pseudo-Opiansäure mit ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid auf 210° (PERKIN). — Perlmutterglänzende Tafeln aus Alkohol); krystallisirt aus Eisessig zuweilen in essigsäurehaltigen Prismen. Schmelzp.: 148—150°. Fast unlöslich in kaltem Benzol, schwer löslich in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verd. H_2SO_4, in Pseudoopiansäure und α-Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht zunächst pseudoopiansaures ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid. Beim Erhitzen mit salzsaurem Phenylhydrazin (+ Natriumacetat) auf 130° entsteht ein Körper $C_{22}H_{22}N_4O_3$ (?), der (aus Fuselöl) in gelben, glänzenden Nadeln krystallisirt und bei 250° noch nicht schmilzt.

b. Isoberberal $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO.\overline{N.CH_2.CH_2.}C_6H_2\langle{O \atop O}\rangle CH_2$ (CO:CHO:CH_3O:CH_3O = 1:6:2:3). *B.* Bei ½ stündigem Erhitzen auf 210—215° von 1,8 g Opiansäure mit 1,6 g ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* 57, 1081). — Glänzende Tafeln (aus Toluol). Schmelzp.: 185°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Ligroïn; die Lösungen fluoresciren wie jene des Berberals.

Oxyberberin $C_{20}H_{17}NO_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2\langle{CH:C \atop CO.N.CH_2.CH_2.C_6H_2}\langle{O \atop O}\rangle CH_2$ (?). *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Oxydation von Berberin durch $KMnO_4$ (PERKIN, *Soc.* 57, 1085). — *D.* Siehe Berberilsäureanhydrid. Das (durch SO_2) saure Filtrat des Berberilsäureanhydrids verdunstet man auf die Hälfte und behandelt den hierbei aus-

geschiedenen Niederschlag wiederholt mit HCl (von 5 %), um unorganische Beimengungen auszuziehen. Dann kocht man mit Eisessig, bis $^2/_3$ derselben gelöst sind, und filtrirt heifs. Ungelöst bleibt Dioxyberberin; das Filtrat, auf die Hälfte eingedampft, liefert essigsaures Oxyberberin. Oder man löst das Gemenge von Oxy- und Dioxyberberin in verd. alkoholischem Kali, filtrirt heifs und kühlt das Filtrat rasch ab. Hierbei krystallisirt zunächst Oxyberberin aus. — Glänzende, gelbe Tafeln (aus Xylol). Schmelzp.: 198 bis 200°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol und Benzol, mäfsig in kochendem Xylol, sehr leicht in heifsem Eisessig. Die Lösung in Schwefelsäure (von 50 %) wird, auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure, tiefbraun und dann intensiv violett. — Acetat $C_{20}H_{17}NO_5.C_2H_4O_2$. Glänzende, gelbe Krystalle. Verliert, schon an der Luft, Säure.

Dioxyberberin $C_{20}H_{17}NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO.CH\\CO.N.C_2H_4\end{matrix}\right\rangle C_6H_2\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle CH_2$ (?). *B.* Siehe Oxyberberin (Perkin, *Soc.* 57, 1087). Man krystallisirt das Rohprodukt aus Anilin um. — Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in kochendem Anilin und Nitrobenzol. Löst sich in Vitriolöl; die violettrothe Lösung wird beim Erwärmen intensiv olivengrün. Löst sich leicht in einer heifsen, alkoholischen Lösung von Kali; beim Erkalten scheidet sich das Salz $C_{20}H_{18}NO_7.K + 3H_2O$ (?) in orangefarbenen Nadeln aus. Säuren scheiden daraus Dioxyberberin aus. Beim Stehen des Salzes mit Alkohol an der Luft wird Berberilsäure gebildet.

Berilsäure $C_{20}H_{15}NO_8 = (CH_3O)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N.CH:CH.C_6H_2(CO_2H)\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle CH_2$ (?). *B.* Bei der Oxydation von Berberin durch $KMnO_4$ (Perkin, *Soc.* 57, 1091). Das Filtrat von der Darstellung des Oxy- und Dioxyberberins wird eingedunstet und der Rückstand 20 Mal mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den ätherischen Auszug und erwärmt den Rückstand mit sodahaltigem Wasser, wobei Hemipinsäureanhydrid ungelöst bleibt. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt, beim Erkalten, ω-Aminoäthylpiperonylcarbonsäureanhydrid. Aus dem Filtrat hiervon wird durch HCl Berilsäure gefällt. Man krystallisirt dieselbe aus Eisessig um. — Glänzende Tafeln. Schmilzt bei 198—200° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in kochendem Eisessig. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Berberolin $C_{18}H_{13}NO_4$. *B.* Beim Kochen von Berberin mit rauchender Jodwasserstoffsäure (Perkin, *Soc.* 55, 87). $C_{20}H_{17}NO_4 + 2HJ = C_{18}H_{13}NO_4 + 2CH_3J$. — $(C_{18}H_{13}NO_4)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Flocken (aus Wasser).

2. **Oxyacanthin** $C_{19}H_{21}NO_3$. a. α-Derivat. *V.* Findet sich, neben Berberin, in der Wurzelrinde von Berberis vulgaris (Wacker, *J.* 1861, 545; Hesse, *B.* 19, 3190; vgl. Polex, *Berz. Jahresb.* 17, 267) und B. aquifolium (Rüdel, *Privatmitth.*). Wird aus der Mutterlauge von der Darstellung des Berberins durch Soda gefällt. Man löst den Niederschlag in Aether, bindet die in den Aether übergegangene Basen an Essigsäure und versetzt die Acetate mit Glaubersalz, wodurch Oxyacanthinsulfat gefällt wird (H.). — Wird aus der Lösung der Salze, durch NH_3, in wasserhaltigen Flocken gefällt, die bei 138 bis 150° schmelzen (H.). Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in wasserfreien Nadeln, die bei 208—214° (H.), bei 202—204° (Rüdel) schmelzen. Kaum löslich in Ligroïn, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei p = 4 und t = 15° $[\alpha]_D = +131,6°$. Scheidet aus HJO_3 Jod ab. Die heifse, wässrige Lösung des Hydrochlorids wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Reaktionen des Oxyacanthins: Hirschhausen, *Fr.* 24, 162.

Salze: Hesse; Rüdel. — $C_{19}H_{21}NO_3.HCl + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Für p = 2 und t = 15° ist $[\alpha]_D = 163,6°$. — $(C_{19}H_{21}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$ und $6H_2O$. Gelber Niederschlag. Verkohlt, ohne zu schmelzen. — $C_{19}H_{21}NO_3.HCl.AuCl_3 + 4H_2O$. Goldgelber, amorpher Niederschlag. — $C_{19}H_{21}NO_3.HNO_3$. Nadeln. — $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Blättchen und $+ 6H_2O$ — kleine Prismen. Hält $4H_2O$ (R.).

b. β-Derivat. Das α-Oxyacanthin löst sich sehr wenig in Natronlauge und kann dieser Lösung, durch Aether, entzogen werden. Wird es aber mit wässriger Kalilauge erhitzt, oder versetzt man es mit Alkohol und Kalilauge, so geht es in β-Oxyacanthin über, und kann nun, der alkalischen Lösung, nicht mehr durch Aether entzogen werden. Es wird aus der alkalischen Lösung, durch NH_4Cl, gefällt, geht aber, beim Trocknen an der Luft, in α-Oxyacanthin über (Hesse, *B.* 19, 3192). Auch durch HCl wird zunächst β-Oxyacanthin ausgefällt, allein dieses geht bald in salzsaures Oxyacanthin über.

3. **Berbamin** $C_{18}H_{19}NO_3 + 2H_2O$. *V.* Findet sich, neben Berberin und Oxyacanthin, in der Berberiswurzel (Hesse, *B.* 19, 3193; Rüdel, *Privatmitth.*). — *D.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Oxyacanthinsulfates wird durch $NaNO_3$ gefällt und der Niederschlag durch NH_3 zerlegt. — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 156° (H.); Schmelzp.: 197—210° (R.). Löst sich ziemlich leicht in

Aether und krystallisirt daraus wasserfrei in Warzen. — $(C_{18}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{18}H_{19}NO_3.HCl.AuCl_3 + 5H_2O$. Goldgelber, amorpher Niederschlag. — $(C_{18}H_{19}NO_3)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Blättchen oder Nadeln.

4. Canadin $C_{20}H_{21}NO_4 = C_{18}H_{15}NO_2(OCH_3)_2$. *V.* In sehr kleiner Menge in der Wurzel von Hydrastis canadensis (SCHMIDT, *Privatmitth.;* vgl. HALE, *J.* 1873, 819; BURT, *J.* 1875, 784). — *D.* Man zieht die Wurzel mit essigsäurehaltigem Wasser aus, fällt die Lösung mit NH_3, löst die gefällten Basen in verd. H_2SO_4 und versetzt mit etwas HNO_3. Das ausgeschiedene Nitrat wird durch NH_3 zerlegt und die freien Basen wiederholt, in gleicher Weise, mit verd. H_2SO_4 und etwas HNO_3 behandelt. Man stellt endlich das Sulfat dar und krystallisirt dasselbe wiederholt aus kaltem Wasser um. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132,5°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Stark linksdrehend. Reagirt neutral. Geht, durch Erhitzen mit Jod (+ Alkohol), in Berberin über. — Cn = $C_{20}H_{21}NO_4$. — Cn.HCl. Krystallinischer Niederschlag. — $(Cn.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelber, amorpher Niederschlag. — $Cn.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Rothbrauner, flockiger Niederschlag. — $Cn.HNO_3$. Glänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cn.H_2SO_4$. Große, monokline Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser Krystallisirt auch, mit $1H_2O$, in Nadeln.

Jodmethylat $C_{20}H_{21}NO_4.CH_3J$. Kleine Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 228—232° (SCHMIDT). — $(C_{20}H_{21}NO_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

19. Boldin. *V.* In den Blättern von Peumus boldus (Chile) (BOURGOIN, VERNE, *J.* 1872, 764).

20. Capsicin. *V.* In den Früchten von Capsicum fastigiatum und daraus durch Alkohol extrahirbar (THRESH, *J.* 1876, 883). — Blätterige Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Kali. Sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig.

Das salzsaure Salz krystallisirt in Würfeln und Tetraëdern, das Sulfat in Prismen.

21. Carpaïn $C_{14}H_{25}NO_2$. *V.* In den Blättern von Carica Papaya *L.* (VAN RYN, *Privatmitth.*). — *D.* Die getrockneten und gepulverten Blätter werden mit ammoniakalischem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung abdestillirt und der Rückstand mit säurehaltigem Wasser übersättigt. Man schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus, übersättigt dann mit Natron und schüttelt abermals mit Aether aus. — Glänzende, monokline Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 121° (kor.). Schmeckt sehr bitter. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in CS_2. 1 Thl. löst sich in 9 Thln. absol. Alkohol und in 574 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,95), in 33 Thln. Aether, in 5,5 Thln. Benzol, in 103 Thln. Ligroïn. Für die Lösung in absol. Alkohol ist $[\alpha]_D$ = 21° 55′. — $C_{14}H_{25}NO_2.HCl$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen 11,6 Thle. Salz. — $(C_{14}H_{25}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Ockergelber, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Alkohol. — $C_{14}H_{25}NO_2.HCl.AuCl_3 + 5H_2O$. Gelber Niederschlag; Nadeln (aus Alkohol). — $C_{14}H_{25}NO_2.HBr$. Nadeln. — $C_{14}H_{25}NO_2$ HJ. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $C_{14}H_{25}NO_2.NHO_3 + H_2O$. Blätter. Löslich in 50 Thln. Wasser. — $C_{14}H_{25}NO_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

Nitrosocarpaïn $C_{14}H_{24}N_2O_3 = C_{14}H_{24}(NO)NO_2$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145° (VAN RYN).

Aethylcarpaïn $C_{16}H_{29}NO_2 = C_{14}H_{24}NO_2(C_2H_5)$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Carpaïn und C_2H_5J bei 100°, im Rohr (VAN RYN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 91°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $(C_{16}H_{29}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Ockergelber, amorpher Niederschlag. — $C_{16}H_{29}NO_2.HCl.AuCl_3$. Citronengelbe, mikroskopische Krystalle. Schmilzt bei 175—176° unter Zersetzung. — $C_{16}H_{29}NO_2.HJ$. Schmilzt bei 235° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser.

Jodäthylat $C_{16}H_{29}NO_2.C_2H_5J$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Alkohol (VAN RYN). — $(C_{16}H_{29}NO_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Nadeln (aus Alkohol). — $C_{16}H_{29}NO_2.C_2H_5Cl.AuCl_3$. Citronengelbe, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 170—171°. Leicht löslich in Alkohol.

22. Alkaloïde in Chelidonium majus. 1. Chelerythrin $C_{21}H_{17}NO_4 = C_{19}H_{11}NO_2(OCH_3)_2$. *V.* Neben anderen Basen im Kraute und der Wurzel von Chelidonium majus (PROBST, *A.* 29, 120; KÖNIG, *Privatmitth.*). In der Wurzel von Glaucium luteum (PROBST, *A.* 31, 250). In der Wurzel von Sanguinaria canadensis (PROBST; SCHIEL, *A.* 43, 233 und

J. 1855, 566; KÖNIG, TIETZ, *Privatmitth.*). In der Rinde und dem Holze von Bocconia frutescens; in Escholtzia californica (BATTANDIER, *Bl.* [3] 15, 541). — *D.* Die zerkleinerte Wurzel von Sanguinaria canadensis wird mit essigsäurehaltigem Alkohol erschöpft, von der Lösung der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in Wasser gegossen. Man übersättigt die filtrirte Lösung mit NH_3; hierbei fallen Chelerythrin, Sanguinarin und s-Protopin aus, während β- und γ-Homochelidonin gelöst bleiben. Den Niederschlag erschöpft man mit Aether, welcher Sanguinarin und Protopin ungelöst lässt. Man verdunstet die ätherische Lösung und erwärmt den Rückstand mit Alkohol, welcher Sanguinarin und Protopin aufnimmt. Das vom Alkohol nicht gelöste Gemenge von Chelerythrin und Sanguinarin trennt man durch fraktionnirte Krystallisation aus Essigäther; hierbei krystallisirt zunächst Chelerythrin. — Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O, in rhomboëdrischen Krystallen, die bei 150° den Alkohol nicht abgeben und bei 203° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Essigäther; die Lösungen fluoresciren blau. — $C_{21}H_{17}NO_4.HCl + 5H_2O$. Feine, eigelbe Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt, aus Alkohol, mit $4H_2O$. Der Staub reizt heftig die Schleimhäute. — $(C_{21}H_{17}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, goldgelbe Nadeln. — $C_{21}H_{17}NO_4.HCl.AuCl_3$. Lange, glänzende, braune Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 233° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{21}H_{17}NO_4.HJ$. Gelbe Nadeln.

2. **Sanguinarin** $C_{20}H_{15}NO_4 + H_2O = C_{19}H_{12}NO_3.OCH_3 + H_2O$. *V.* In der Wurzel von Sanguinaria canadensis (DANA, *Berz. Jahresb.* 9, 221; SCHIEL, *A.* 43, 233; *J.* 1855, 566; NASCHOLD, *Z.* 1870, 119; HENSCHKE, *Soc.* 56, 62; KÖNIG, TIETZ, *Privatmitth.*). — *D.* Siehe Chelerythrin. — Nadeln (aus Essigäther). Krystallisirt mit ½ und $1H_2O$. Schmelzp.: 213°. Ist in Aceton und Holzgeist löslicher als Chelerythrin. Die Salze sind blutroth. — $C_{20}H_{15}NO_4.HCl + 2H_1O$. Lange, rothe Nadeln. — $(C_{20}H_{15}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Amorphes, gelbes Pulver. — $C_{20}H_{15}NO_4.HCl.AuCl_3$. Braunrother, flockiger, Niederschlag. — $C_{20}H_{15}NO_4.HNO_3 + H_2O$. Rothe Nadeln.

3. **Chelidonin** $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$. *V.* Findet sich, neben Chelerythrin, in (der Wurzel von) Chelidonium majus (PROBST, *A.* 29, 123; WILL, *A.* 35, 113; vgl. REULING, *A.* 29, 131). In der Wurzel von Stylophoron diphyllum (SELLE, *Privatmitth.*). — *D.* Das aus Chelidonium majus dargestellte rohe Chelerythrin wird mit Aether behandelt, wobei Chelidonin zurückbleibt. Dieses wird in möglichst wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit dem doppelten Volumen koncentrirter Salzsäure gefällt und das ausgeschiedene Salz durch NH_3 zerlegt. Man wiederholt die Behandlung mit HCl und NH_3 und krystallisirt das freie Alkaloïd aus Essigsäure um (PROBST). — Glasglänzende, monokline Tafeln (P.) oder Krystallpulver (W.). Schmelzp.: 135° (EYKMAN, *R.* 3, 190). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Oxalsäure und Methylamin (HENSCHKE, *Privatmitth.*) Reaktionen des Chelidonins: KÜGELGEN, *Fr.* 24, 165. Nicht giftig. Beim Uebergiefsen mit einem Gemisch aus 1 Tropfen Guajakol und 0,5 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,84) entsteht eine karminrothe Färbung (BATTANDIER, *Bl.* [3] 13, 446). — Salze: HENSCHKE. — $C_{20}H_{19}NO_5.HCl$. Feine Krystalle, die sich in 325 Thln. Wasser von 18° lösen (P.). — $(C_{20}H_{19}NO_5.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der allmählich körnig wird. — $C_{20}H_{19}NO_5.HCl.AuCl_3$. Dunkelpurpurrothe Nädelchen (aus Alkohol). — $C_{20}H_{19}NO_5.HNO_3$. Säulen. Schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{19}NO_5.H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus absolutem Alkohol).

Jodäthylat $C_{20}H_{19}NO_5.C_2H_5J$. Nadeln (aus Aetheralkohol) (HENSCHKE). — $C_{20}H_{19}NO_5.C_2H_5Cl$. Kleine Krystalle. — $(C_{20}H_{19}NO_5.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Gelbrothes, amorphes Pulver.

4. **Homochelidonin** $C_{21}H_{21}NO_5 = C_{19}H_{15}NO_3(OCH_3)_2$. a. α-Derivat. *V.* In der Wurzel von Chelidonium majus. Findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des β-Homochelidonins (SELLE). In der Wurzel von Sanguinaria canadensis (KÖNIG, TIETZ, *Privatmitth.*). — Trimetrische (LÜDECKE) Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 182°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in Alkohol und Essigäther, sehr schwer in Aether. Entwickelt mit HJ 2 Mol. CH_3J. — $C_{21}H_{21}NO_5.HCl + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{21}H_{21}NO_5.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber Niederschlag. — $C_{21}H_{21}NO_5.HCl.AuCl_3$. Gelber Niederschlag; gelbrothe Nadeln (aus Alkohol).

b. β-Derivat. *V.* In der Wurzel von Chelidonium majus (SELLE, *Privatmitth.*). — *D.* Die durch Natron (und Aether) aus dem Extrakt der Wurzel gewonnenen Alkaloïde werden in Alkohol gelöst und durch HCl salzsaures Chelidonin gefällt. Das Filtrat wird durch Alkali gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt, wobei zunächst β-Homochelidonin sich ausscheidet. Man löst es in HCl, fällt die Lösung durch NH_3, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit $CHCl_3$. Das ins Chloroform übergegangene β-Homochelidonin krystallisirt man aus Essigäther um. — Krystalle. Schmelzp.: 159°. Ent-

wickelt mit HJ 2 Mol. CH_3J. — $C_{21}H_{21}NO_5.HCl + H_2O$. Nadeln. — $(C_{21}H_{21}NO_5.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Hellgelber Niederschlag. — $C_{21}H_{21}NO_5.HCl.AuCl_3$. Rothgelbes Pulver.

c. γ-Derivat. *V.* In der Wurzel von Sanguinaria canadensis (König, Tietz, *Privatmitth.*). — Das ammoniakalische Filtrat von der Darstellung des Chelerythrins (s. d.) wird mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt, die Chloroformlösung verdunstet und der Rückstand fraktionnirt, aus Essigäther krystallisirt. — Krystallisirt, aus alkoholhaltigem Essigäther, mit $^1/_2$ Mol. $C_2H_3O_2.C_2H_5$, in Tafeln, die bei 159—160° und, nach dem Trocknen bei 100°, bei 169° schmelzen. Gleicht sehr dem β-Homochelidonin. — $(C_{21}H_{21}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Hellgelber, amorpher Niederschlag. — $C_{21}H_{21}NO_5.HCl.AuCl_3$. Gelbrother, amorpher Niederschlag.

Jodmethylat $C_{21}H_{21}NO_5.CH_3J$. Blassgelbe Prismen (König, Tietz). — $(C_{21}H_{21}NO_5.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Hellgelbes, amorphes Pulver.

5. **Protopin**, **Macleyin** $C_{20}H_{17}NO_5$. *V.* In kleiner Menge im Opium (Hesse, *A. Spl.* 8, 318). In der Wurzel von Macleya cordata (Eykman, *R.* 3, 182). In der Wurzel von Chelidonium majus (Selle, *B.* 23 [2] 698). In der Wurzel von Sanguinaria canadensis (König, Tietz, *Privatmitth.*). Man verwandelt das Rohprodukt in das Sulfat. — Warzen. Schmelzp.: 207°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Essigäther, sehr schwer in Aether. Frisch gefälltes Protopin löst sich in Aether, scheidet sich aber, aus dieser Lösung, bald in charakteristischen Warzen ab. 1 Thl. löst sich in 15 Thln. $CHCl_3$ (E.). Etwas löslich in NH_3, unlöslich in Kalilauge. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe auf. — $C_{20}H_{17}NO_5.HCl$. Prismen. Löslich in 140 Thln. Wasser (E.). — $(C_{20}H_{17}NO_5.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ (?). — $C_{20}H_{17}NO_5.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Rothbraunes Pulver (K., T.). Schmelz-p.: 198°. — $(C_{20}H_{17}NO_5)_2.H_2Cr_2O_7$. Dungelgelbe Prismen (E.).

23. Alkaloïde der Chinarinden. Man unterscheidet echte und falsche Chinarinden. Die echten Chinarinden stammen nur von Cinchona-Arten und enthalten Chinin, Cinchonin u. s. w. Zur Erkennung einer echten Chinarinde genügt es, etwa $^1/_2$ g derselben im Proberohre zu erhitzen, wobei ein rother Dampf entweicht, der sich zu einem carminrothen Oele verdichtet (Grahe, *J.* 1858, 631).

Bestimmung des Gesammtgehaltes an Alkaloïden in den Chinarinden. Die Alkaloïde finden sich in unlöslicher Form, an Gerbsäure und Chinasäure gebunden, in den Rinden und können daher kaum durch Wasser ausgezogen werden. Man behandelt die Rinden deshalb mit säurehaltigem Wasser oder setzt die Alkaloïde durch Basen in Freiheit. — Die früher vorgeschlagenen Methoden zur Werthbestimmung der Chinarinden sind von van der Burg (*Fr.* 4, 273) einer eingehenden, experimentellen Prüfung unterzogen worden. Das völlige Extrahiren der Rinde mit Kalk und Alkohol (de Vrij, *Fr.* 4, 202) gelingt nach van der Burg sehr schwer. Vgl. dagegen: Flückiger, *Fr.* 21, 467; Schacht, *Fr.* 21, 468; H. Meyer, *Fr.* 22, 293. — Nach Hager (*Fr.* 8, 477) werden 10 g der gepulverten Rinde mit 130 g Wasser übergossen, 20 Tropfen Kalilauge (spec. Gew. = 1,3) zugegeben und $^1/_4$ Stunde lang gekocht. Dann setzt man 15 g Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,115) allmählich hinzu, kocht 15—20 Minuten lang, lässt erkalten und füllt mit Wasser bis zu 110 cm Gesammtvolumen auf. Man filtrirt die Lösung durch ein Filter von $10^1/_2$—11 ccm Durchmesser, wägt das Filtrat und versetzt es mit 50 ccm einer kaltgesättigten Pikrinsäurelösung. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen wird der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. 8,24 Thle. des Niederschlages entsprechen 3,5 Thln. Alkaloïden, da 10 Thle. einer guten (Calisaya) Rinde etwa 0,25 Thle. Chinin, 0,05 Thle. Chinonin und 0,05 Thle. „Chinidin" enthalten. Trotz der Bemerkungen van der Burg's (*Fr.* 9, 305) ist nach Medin (*Fr.* 11, 447) das Hager'sche Verfahren das schnellste und bequemste. Gunning (*Fr.* 9, 498) behandelt die Rinden mit Kali, giebt dann Gyps hinzu, trocknet und zieht mit Fuselöl aus. Nach dem Verdunsten des Fuselöls werden die Alkaloïde gewogen. Verfahren von Prollius: *Fr.* 22, 132; Bemerkungen dazu von Kiesel; de Vrij; Biel: *Fr.* 22, 133. — H. Meyer (*Fr.* 22, 293) kocht 10 g des feinen Chinapulvers mit 12 g frisch bereitetem Kalkhydrat und 180 ccm Alkohol (von 90%) 1 Stunde lang, lässt erkalten und fügt Alkohol (von 90%) hinzu, bis das Totalgewicht 190 g beträgt. Man filtrirt, verdunstet 100 ccm des Filtrates (= 5 g Chinarinde), nach dem Zusatz von 20 ccm Schwefelsäure (von 1%), auf dem Wasserbade, bis der Alkohol verjagt ist, kühlt ab, gießt 10 ccm Wasser hinzu und filtrirt. Der Filterinhalt wird wiederholt mit Wasser gewaschen, das Filtrat und Waschwasser mit Natron übersättigt und wiederholt mit (50 ccm) Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung fängt man in einem tarirten Kölbchen auf, verdunstet das Chloroform, trocknet den Rückstand bei 110° und wägt. — Verfahren von de Vrij: *Fr.* 25, 598; *J.* 1873, 787; *R.* 1, 68. Verfahren von Eykman, *Fr.* 22, 292;

Swaving, *R.* 4, 186; Shimoyama, *Fr.* 24, 630; Kürsteiner, *Fr.* 32, 261. Bestimmung und quantitative Trennung der Alkaloïde: de Vrij, *Fr.* 12, 320; vgl. *J.* 1869, 940; Hielbig, *Fr.* 20, 144; Haubensack, *Fr.* 31, 228; Keller, *Fr.* 33, 490. Alkaloïdgehalt in verschiedenen Chinarinden von Ootacamund: de Vrij, *J.* 1874, 910.

Die Chinaalkaloïde besitzen ein verschiedenes Drehungsvermögen und lassen sich daher nicht nur für sich, sondern auch in einfachen Gemischen, durch den Polarisationsapparat leicht quantitativ bestimmen. Doch auch für die bloſse Prüfung der Reinheit von Alkaloïden ist die optische Probe besonders geeignet (Hesse, *A.* 182, 128).

1. **Chinin** $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O = CH_3O.C_9H_6N.C_9H_{11}N(OH).CH_3 + 3H_2O$ (?). *V.* In Cinchona Calisaya, C. lancifolia, C. Pitayensis, C. officinalis, Cinchona tucujensis u. a., neben anderen Alkaloïden, namentlich viel amorphen. Es findet sich nicht im Holze dieser Bäume; in gröſserer Menge in der äuſseren Rinde als im Bast (Carles, *J.* 1873, 786). — *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 100° von trocknem Cupreïn mit ($1^1/_2$ At.) Natrium, gelöst in Methylalkohol und ($1^1/_2$ Mol.) Methylnitrat (Grimaux, Arnaud, *Bl.* [3] 7, 306). — *D.* Die zerkleinerten Rinden werden mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure ausgezogen und die Lösung mit Natron oder Kalk gefällt. Den Niederschlag löst man in Alkohol, stellt aus dem freien Alkaloïd, durch genaues Neutralisiren mit Schwefelsäure, das Sulfat dar und krystallisirt dieses wiederholt aus Wasser um. Hierbei krystallisirt zunächst Chininsulfat, während die anderen Alkaloïde in Lösung bleiben. Das Sulfat wird durch NH_3 zerlegt. Ein sehr reines Chinin wird durch Zerlegen des Superjodids mit H_2S erhalten (de Vrij, Alluard, *J.* 1864, 445). — Das Chinin wird aus der Lösung seiner Salze, durch Alkalien, wasserfrei und amorph niedergeschlagen, wandelt sich aber bald, unter Aufnahme von $3H_2O$, in kleine Krystalle um (Hesse, *A.* 135, 326). Aus einer erwärmten Lösung eines Chininsalzes wird, durch Soda oder $NaHCO_3$, die wasserfreie Base in kleinen Nadeln gefällt (Hesse, *B.* 10, 2153). Digerirt man eine Lösung des Hydrates in verdünntem Alkohol 8 Tage lang bei 30°, so krystallisirt wasserfreies Chinin in langen, seideglänzenden Nadeln aus (Hesse, *A.* 176, 207). Das Hydrat schmilzt bei 57° und löst sich in 1670 Thln. Wasser von 15°; das entwässerte Chinin schmilzt bei 172,8° (kor.) (Lenz, *Fr.* 27, 559) und löst sich in 1960 Thln. Wasser von 15° (H.). Schmelzp.: 174,4—175° (H., *A.* 258, 135). Nach Sestini (*Fr.* 6, 360) löst sich 1 Thl. wasserfreies Chinin bei 20° in 1667 Thln. Wasser und bei 100° in 902,5 Thln. In Aether lösen sich wasserfreies Chinin, und das Hydrat gleich leicht (bei 10° in 1 Thl. Aether vom spec. Gew. = 0,7305) (Hesse, *A*, 135, 327); aus der Lösung scheidet sich zuweilen gallertartiges Chinin aus, von dem 1 Thl. (wasserfrei) sich bei 15° in 16—25,5 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72) löst (H., *B.* 10, 2153; vgl. Demeyer, *J.* 1863, 442). 100 Thle. Chloroform lösen 57,47 Thle. Chinin (Pettenkofer, *J.* 1858, 363). Löslich in 30 Thln. siedendem Benzol und in 200 Thln. Benzol bei 15° (Oudemans, *J.* 1874, 867). 1 Thl. löst sich bei 15° in 909 Thln. und bei 138° in 155 Thln. Xylol (Swaving, *R.* 4, 186). Sehr leicht löslich in Alkohol, besonders in absolutem; leicht in CS_2, sehr wenig in Ligroïn. Nach Regnauld (*J.* 1875, 769) löst sich 1 Thl. Chinin (Hydrat?) bei 15° in 2024 Thln. Wasser; in 1,133 Thln. absolutem Alkohol; in 1,926 Thln. $CHCl_3$; in 22,632 Thln. Aether und bei 100° in 760 Thln. Wasser. Linksdrehend; für eine Lösung von p-Gramm Chininhydrat in 100 ccm einer Lösung in Alkohol (von 97%) bei 15° ist $[\alpha]_D = 0,657 . p - 145,2°$ (Hesse, *A.* 176, 206; 182, 131). Für die Lösung in einem Gemisch aus 1 Vol Alkohol (von 97%) und 2 Vol. $CHCl_3$ ist für p = 0,7—2,3° und bei 16,8—17,4° $[\alpha]_D = -164,4°$ (Lenz, *Fr.* 27, 561). Drehungsvermögen des Chinins in verschiedenen Lösungsmitteln: Oudemans, *A.* 182, 44. — Die Lösungen des Chinins in verdünnter Schwefelsäure, HNO_3, H_3PO_4, Essigsäure, Weinsäure u. s. w. fluoresciren blau; durch Salzsäure, HBr, HJ, $4HCN.Fe(CN)_2$ und Hyposulfite wird die Fluorescenz aufgehoben (Stokes, *J.* 1869, 171).

Beim Behandeln von Chininsulfat mit $KMnO_4$ entstehen NH_3, Oxalsäure und Pyridintricarbonsäure (Hoogewerff, Dorp, *B.* 12. 158); erfolgt die Einwirkung bei 0°, so bilden sich zunächst Ameisensäure und Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4$ (Skraup, *B.* 12, 1104). Freies Chinin liefert mit $KMnO_4$ Pyridindicarbonsäure und einen rothen Körper Chinetin, der von $KMnO_4$ zu Pyridindicarbonsäure oxydirt wird (Ramsay, Dobbie, *B.* 11, 327). Geht die Oxydation in alkalischer Lösung vor sich, so werden 41,6—44,2% des Stickstoffes als NH_3; 23,6—26,1% des Kohlenstoffes als Oxalsäure und 34—35,7% des Kohlenstoffes als CO_2 erhalten (Hoogewerff, van Dorp, *A.* 204, 90). Von Chromsäure wird Chinin zu Chininsäure $C_{11}H_9NO_8$ oxydirt. Daneben entstehen CO_2, etwas Ameisensäure Skraup, *M.* 2, 591), v-Pyridintricarbonsäure, Cincholoiponsäure $C_8H_{13}NO_4$ und Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2$. Beim Kochen von Chinin mit CrO_3 und verd. H_2SO_4 erhielten Comstock und Königs (*B.* 17, 1994), auſser Chininsäure, eine Mutterlauge, aus welcher, durch Bromwasser, der Körper $C_9H_{13}Br_2NO$ (s. Cinchonin) abgeschieden wurde. Beim Kochen von Chinin mit Salpetersäure entsteht eine Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure). Beim Behandeln mit

Zink und Schwefelsäure wird Chinin zu Dihydrochinin und, durch Natrium und Alkohol, zu Tetrahydrochinin reducirt. Liefert, bei der Destillation mit Kali, dieselben Chinolinbasen wie Cinchonin. Beim Erhitzen von Chinin mit Kali auf 180—190° entstehen Ameisensäure (WERTHEIM, *J.* 1849, 370) und p-Methoxychinolin $C_{10}H_9NO$ (WYSCHNEGRADSKY, BUTLEROW, *B.* 11, 1254; 12, 2094; vgl. REYNOSO, *J.* 1852, 321). Salzsaures Chinin liefert, bei langem Stehen, mit konc. HCl Hydrochlorchinin $C_{20}H_{25}ClN_2O_2$; ebenso, und noch schneller entsteht aus Chininhydrobromid und HBr Hydrobromchinin $C_{20}H_{15}BrN_2O_2$ und ebenso mit HJ: Hydrojodchinin und Dihydrojodapochinin. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140—150° tritt Spaltung in Methylchlorid, Apochinin $C_{16}H_{22}N_2O_2$, Hydrochlorapochinin u. a. ein; unter Anwendung höchst gesättigter Säure wird Hydrochlorapochinin gebildet. Salzsaures Chinin liefert mit PCl_5 Chininchlorid $CH_3O.C_9H_5N.C_{10}H_{15}ClN$, das, bei der Reduktion mit Eisenfeile (+ verd. H_2SO_4), Desoxychinin $C_{20}H_{24}N_2O$ liefert. Beim Erhitzen mit verd. HJ auf 145° entsteht jodwasserstoffsaures Apochinin. Erhitzt man Chinin mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 120—130° oder mit Glycerin auf 180°, oder schmilzt man das Disulfat, so wandelt sich das Chinin in das isomere Chinicin um. Chinin löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Isocinchonin. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure. Verhalten gegen Brom: COLSON, *B.* 22 [2] 297. Säurechloride erzeugen Monoderivate (Acetylchinin u. s. w.). Die Salze des Chinins färben sich am Lichte gelb und zersetzen sich; wahrscheinlich wird hierbei auch etwas Chinicin gebildet. Das Chinin wirkt stark antiseptisch und hemmt die Fäulniss; Chininsalze sind viel weniger wirksam (ROBIN, *J.* 1851, 721). Chinin wirkt auf niedere Organismen wie ein starkes Gift.

Reaktionen auf Chinin. 1. Versetzt man eine Lösung von Chinin mit Chlorwasser und dann mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung (BRANDES, *Arch. d. Pharm.* 13, 65; ANDRÉ, *A. ch.* [2] 71, 195). BRANDES und LEBER (*A.* 32, 270) nennen den grünen Körper Thalleiochin. Hat man es mit sehr kleinen Mengen Chinin zu thun, so wendet man besser Bromwasser an (FLÜCKIGER, *Fr.* 11, 318). Es lässt sich dann noch $^1/_{20000}$ Chinin nachweisen.

2. Versetzt man eine Lösung von Chininsulfat mit wenig koncentrirtem, salzsäurefreiem Chlorwasser und dann mit überschüssigem Blutlaugensalz, so entsteht eine tief dunkelrothe Färbung. Ist verhältnissmäfsig zu viel Chlor angewendet worden, so giebt man noch einen Tropfen Ammoniak hinzu (VOGEL, *A.* 73, 221; 86, 122). Diese Reaktion ist viel weniger empfindlich, als jene mit Chlor und Ammoniak (FLÜCKIGER).

3. Hat man eine ungefärbte Lösung, so kann das Chinin leicht durch die blaue Fluorescenz seiner Lösungen nachgewiesen werden. Lässt man auf die Lösung seitlich oder von oben durch eine Linse einen Lichtkegel in die Lösung fallen, so lässt sich noch $^1/_{1000}$ mg Chinin erkennen (FLÜCKIGER, *Fr.* 1, 373).

4. Chinin liefert, beim Schmelzen mit Kali, eine grasgrüne Schmelze (LENZ, *Fr.* 25, 31).

Prüfung des Chinins. Die Reinheit des Chinins erkennt man am besten durch Prüfen der Lösung des Sulfates im polarisirten Lichte. Schwefelsaures Chinin ist linksdrehend; eine 5procentige Lösung von 200 mm Länge dreht = —22° (ROZSNYAY, *Fr.* 23, 589), während schwefelsaures Cinchonidin weniger linksdrehend, die Sulfate des Cinchonins und Chinidins aber stark rechtsdrehend sind (vgl. BYASSON, *Fr.* 23, 590).

Qualitative Analyse von salzsaurem oder schwefelsaurem Chinin: HIELBIG, *Fr.* 28, 120. Mikrochemische Untersuchung des rohen Chininsulfates: BEHRENS, *R.* 13, 6.

Quantitative Bestimmung des Chinins (s. auch Prüfung des Chininsulfates S. 809). In der Rinde. 20 g Rindenpulver werden mit einer Kalkmilch (aus 8 g gelöschtem Kalk und 35 g Wasser) innig gemischt, eingedampft, wieder zerrieben und dann durch (150 g) Chloroform ausgezogen. Das Chloroform wird verdunstet, der Rückstand mit 10—12 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:10) kalt behandelt, die filtrirte Lösung zum Kochen erhitzt und mit so viel NH_3 versetzt, dass sie eben noch sauer reagirt. Alles Chinin fällt dann als Sulfat nieder und wird gewogen (CARLES, *Fr.* 9, 497). — Man erhitzt 10 g Rinde mit 50 g Alkohol (von 90%) und 5 g einer stark alkalischen Wasserglaslösung (von 40° Baumé), filtrirt nach 10 Minuten und behandelt den Rückstand noch einmal mit 30 g Alkohol und $2^1/_2$ g Wasserglas und dann noch mit 20 g Alkohol. Der Alkohol wird verdunstet und der Rückstand mit 30 g, dann mit 20 g und zuletzt mit 10 g Aether ausgezogen. Man verdunstet den Aether, bindet den Rückstand an Schwefelsäure und wägt das Sulfat, oder man führt dasselbe in Oxalat über und wägt dieses (PERRET, *Fr.* 13, 328). — Bestimmung des Chinins als Jodosulfat (Herapathit): DE VRIJ, *J.* 1875, 979; *Fr.* 21, 295. Verfahren von SHIMOYAMA: *Fr.* 24, 631; SCHMIDT, *Fr.* 32, 260. Bestimmung des Chinins als Chromat: VRIJ, *R.* 5, 264. Bestimmung (und Trennung vom Cinchonidin) durch Fällen mit Nitroprussidnatrium: KRAMERS, *R.* 15, 138.

Chininhydrate. Aufser dem oben angeführten Hydrate mit $3H_2O$ beobachtete HANAMANN (*J.* 1863, 442) die Bildung eines Hydrates mit $2H_2O$, als er eine heifse Chinin-

salzlösung mit NH_3 fällte. Der Niederschlag wurde beim Trocknen hornartig. — Durch Eintröpfeln einer Chininsulfatlösung in überschüssiges, verdünntes Ammoniak bei 15° erhielt OUDEMANS ein Hydrat mit $9H_2O$, das amorph war und an der Luft rasch Wasser verlor. Auf dieselbe Weise erhielt HANAMANN ein Hydrat mit $8H_2O$, das schon in gelinder Wärme zu einem Oele zusammenschmolz.

Chininhydrate: FLÜCKIGER, *J.* 1886, 1731; HESSE, *J.* 1886, 1732.

Chininsalze: HESSE, *A.* 135, 328. Ch = $C_{20}H_{24}N_2O_2$. — Drehungsvermögen der Salze: HESSE, *A.* 176, 89, 189; 182, 128; OUDEMANS, *A*, 182, 33 und 52.

$Ag.C_{20}H_{23}N_2O_2$. Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Chininlösung mit NH_3 und überschüssigem Silbernitrat (SKRAUP, *M.* 2, 613).

Ch.HCl + $2H_2O$. Lange, asbestartige Prismen. Schmelzp.: 158—160°. 1 Thl. löst sich bei 10° in 39,4 Thln. Wasser (H.). Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$ (HESSE, *A.* 176, 210). Linksdrehend; in wässriger Lösung (p g Salz in 100 ccm Lösung enthaltend) ist bei 15° $[\alpha]_D = -(144,98-3,15.p)$ (HESSE, *A.* 176, 209; 182, 133). Für p = 1,98 fand OUDEMANS bei 17° in wässriger Lösung $[\alpha]_D = -133,7°$ und in absolutem Alkohol = —138,0°. Krystallisirt zuweilen bei 0° mit $1^1/_2H_2O$ (HESSE, *A.* 267, 143). — Ch.2HCl. Nadeln (HESSE, *A.* 267, 144). — $(Ch.2HCl)_2.ZnCl_2 + 2H_2O$. Feine quadratische Prismen (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 600). Liefert, beim Lösen in verdünnter Salzsäure: $(Ch.3HCl)_2.ZnCl_2 + 3H_2O$ — feine Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ch.2HCl.HgCl_2$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (HINTERBERGER, *A.* 77, 201). — $Ch.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Mattgelbe, undeutliche Krystalle (GERHARDT, *Berz. Jahresb.* 23, 354). Löslich in 120 Thln. kochenden und in 1500 Thln. kalten Wassers (DUFLOS, *Berz. Jahresb.*, 12, 218). Verliert bei 100° das Krystallwasser, zersetzt sich aber wenig oberhalb dieser Temperatur (SKRAUP, *A.* 199, 346). — $(Ch.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Wird durch Fällen von einbasisch-salzsaurem Chinin mit Na_2PtCl_6 als ein orangefarbener, amorpher, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten (HESSE, *A.* 207, 309). — $Ch.HClO_3 + 1^3/_4H_2O$. Krystalle; leicht löslich in Alkohol (TICHBORNE, *Z.* 1866, 665). — $Ch.2HClO_4 + 7H_2O$. Rhombische Oktaëder; fängt bei 45° zu schmelzen an. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in rhombischen Tafeln, die bei 210° schmelzen (BOEDECKER, *A.* 71, 61 und 65).

Ch.2HBr + $3H_2O$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (LATOUR, *J.* 1870, 833). — Neutrales Salz: BOILLE, *J.* 1874, 868. — Ch.HJ. Harzartig (WINKLER, *J.* 1850, 420). — Ch.2HJ + $5H_2O$. Prismen und Blättchen (HESSE). — BAUER (*J.* 1874, 860) stellte folgende Superjodide dar: Ch.HJ.J; — $Ch.HJ.J_4$; — 4Ch.5J; — 4Ch.6J. — JÖRGENSEN (*J. pr.* [2] 15, 79) stellte folgende Salze dar: $3Ch.5HCl.4HJ.J_{10}$. Schwarzgrüne, flache Nadeln. Polarisirt stark das Licht; — $4Ch.3HCl.5HJ.J_4$. Hellbraune Krystalle, die schwach polarisiren. — $2C_{20}H_{24}N_2O_2.3HJ.3HgJ_2 + H_2O$. Niederschlag (PRESCOTT, *Am.* 14, 609). — $Ch.HJO_4 + 9H_2O$. Kleine Nadeln; wenig löslich in Wasser. Hält bei 100° $6H_2O$ zurück (LANGLOIS, *A.* 83, 171). — $Ch.HNO_3 + H_2O$. Grofse Prismen (STRECKER, *A.* 91, 159). — $Ch.AgNO_3 + {}^1/_2H_2O$. Kleine Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 0,35 Thle. Salz (STRECKER).

$2Ch.H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Undurchsichtige Krystalle. Löslich in 300 Thln. kalten Wassers, leicht in heifsem (How, *J.* 1855, 571; vgl. WETHERILL, *A.* 66, 150). — $Ch_2.H_2S_2O_6 + 4^1/_2H_2O$ (DEREGIBUS, *J.* 1886, 1705).

$2Ch.H_2SO_4 + 8H_2O$. *D.* Das käufliche Salz wird in 30 Thln. siedenden Wassers und Zusatz von so viel Schwefelsäure gelöst, dass die Lösung auf Lackmus neutral reagirt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet (HESSE, *A.* 205, 218). — Seideglänzende Nadeln oder monokline Prismen. Verwittert äufserst leicht an der Luft (HESSE, *A.* 176, 213; *B.* 13, 1519). Verliert, beim Trocknen über Schwefelsäure, $6H_2O$; es hinterbleibt das beständige Hydrat $2Ch.H_2SO_4 + 2H_2O$, das man auch erhält, wenn man 1 Thl. des gewöhnlichen Salzes aus 40 Thln. heifsem Alkohol (spec. Gew. = 0,852) umkrystallisirt (JOBST, HESSE, *A.* 119, 363). 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 6° in 793 Thln und bei 9,5° in 788 Thln. Wasser; in 100 bis 115 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,852) (JOBST, HESSE). Drehungsvermögen des Sulfates in absolut-alkoholischer Lösung: OUDEMANS.

Prüfung des Chininsulfates. Man lässt das Chininsulfat bei 40—50° völlig verwittern, übergiefst 2 g davon in einem Probeglase mit 20 g Wasser und stellt das Glas $^1/_2$ Stunde lang in ein 60—65° warmes Wasserbad. Dann stellt man das Glas 2 Stunden lang in ein auf 15° gehaltenes Wasserbad, filtrirt und übergiefst 5 ccm des Filtrates so lange mit Ammoniak (spec. Gew = 0,96), bis das gefällte Chinin sich gerade wieder gelöst hat. Bei reinem Chininsulfat sind dazu 3,4—3,5 ccm erforderlich; in Gegenwart von Hydrocinchonin ist mehr NH_3 erforderlich (KERNER, WELLER, *Fr.* 27, 115; vgl. KERNER, *Fr.* 1, 159; 20, 150; HESSE, *B.* 10, 2154; 13, 1518). — Man übergiefst $^1/_2$ g Chininsulfat mit 10 ccm Wasser von 50—60°, schüttelt um, filtrirt nach 10 Minuten und mischt 5 ccm

des Filtrates mit 1 ccm Aether und 5 Tropfen Ammoniak (spec. Gew. = 0,92). Man schüttelt und lässt 2 Stunden stehen. Ist das Sulfat rein, oder enthält es weniger als $^1/_4$ % Cinchoninsulfat, $^1/_2$ % Conchininsulfat, 1 % Cinchonidin- oder Homocinchonidinsulfat, so scheiden sich in der Aetherschicht keine Krystalle ab (HESSE, *Fr.* 19, 248). In Chloroform ist das Chininsulfat sehr schwer löslich, Cinchonin- und Conchininsulfat sehr leicht. — 1 g Chininsulfat (oder auch Cinchonidinsulfat) löst sich in 7 ccm eines Gemisches aus 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97 %). Dadurch lässt sich dem Chininsulfat beigemengtes Glaubersalz u. s. w. nachweisen (HESSE, *A.* 176, 324). — Bestimmung von Cinchonidinsulfat im Chininsulfat auf optischem Wege: HESSE, *A.* 205, 217; KOPPESCHAAR, *Fr.* 24, 362. — Prüfung von Chininsulfat durch Darstellen von saurem Sulfat: DE VRIJ, *Fr.* 26, 654. Nach HESSE (*Fr.* 26, 654) löst man 5 g Chininsulfat in 12 ccm Normal-Schwefelsäure, in der Wärme, kühlt ab und saugt nach 2 Stunden das auskrystallisirte saure Sulfat ab. Dasselbe wird tropfenweise mit 3 ccm kaltem Wasser, unter Absaugen, gewaschen. Die Lösung versetzt man mit 16 ccm reinem Aether (spec. Gew. = 0,721 bis 0,728) und 3 ccm Ammoniak (spec. Gew. = 0,96). Nach eintägigem Stehen pipettirt man den Aether ab, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle, wäscht sie mit ätherhaltigem Wasser, trocknet auf Fliefspapier, wäscht nochmals mit etwas Aether, trocknet bei 100° und wägt. Die Krystalle bestehen aus einer Verbindung von Chinin und Chinchonidin. Durch Multiplikation des Gewichtes mit 0,62 erhält man die Menge des Cinchonidins. — „Krystallisationprobe" des Chininsulfates: HESSE, *Fr.* 26, 658; „Chromatprobe" von DE VRIJ: *Fr.* 26, 659 (Bestimmung des Cinchonidins), modificirt von SCHLICKUM (*Fr.* 26, 661); „Oxalatprobe" von SCHÄFER: *Fr.* 26, 661 (Bestimmung von Cinchonidin). Verfahren von DE VRIJ: *Fr.* 27, 111—112. Im käuflichen Chininsulfat können Cinchonidinsulfat und Hydrochininsulfat vorhanden sein, sowie geringe Mengen Hydrocinchonidin und Hydrocinchonin. Nachweis des Hydrochinins: KERNER, WELLER, *Fr.* 27, 115. Die optische Prüfung führt nur dann zu brauchbaren Resultaten, wenn blofs Gemische von zwei bekannten Alkaloïden vorliegen. Kritik der Chromatprobe, Oxalatprobe und Bisulfatmethode: KERNER, WELLER, *Fr.* 27, 117. Die verschiedenen Prüfungsmethoden des Chininsulfates sind von LENZ (*Fr.* 27, 573) eingehend untersucht worden. LENZ empfiehlt die Tetrasulfatprobe, doch soll dabei das Tetrasulfat bei 0° abgeschieden werden; Korrektion für das gelöst bleibende Cinchonidin: *Fr.* 27, 575. Auch die Oxalatprobe ist empfehlenswerth, doch fällt dabei die Bestimmung der Nebenalkaloïde zu niedrig aus.

$Ch.H_2SO_4 + 7H_2O$ (HESSE, *A.* 166, 221; 176, 214). Rhombische Krystalle (HAHN, *J.* 1859, 392; HJORTDAHL, *J.* 1879, 794). Löslich bei 13° in 11 Thln. Wasser (HESSE; BAUP, *Berz. Jahresb.* 5, 242); viel schwerer löslich in absolutem Alkohol. Verliert im Exsiccator $6H_2O$ (H.). Die Lösungen fluoresciren stark blau. Drehungsvermögen: OUDEMANS; HESSE, *A.* 176, 215; 182, 134. — $Ch.2H_2SO_4 + 7H_2O$. Prismen; äufserst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (HESSE, *A.* 166, 222). Scheidet sich, aus der alkoholischen Lösung, gallertartig ab. Beim Abpressen wird die Gallerte krystallinisch und enthält dann $5H_2O$ (H., *A.* 176, 217). — $2Ch.2HCl.H_2SO_4 + 3H_2O$. Nädelchen (GRIMAUX, *Bl.* [3] 7, 820). Schmilzt bei 120° und, wasserfrei bei 165—170°, unter Bräunung. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 1,16 Thln. Wasser. — $2Ch.2HBr.H_2SO_4 + 3-4H_2O$. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 21° in 3,9 Thln. Wasser (GRIMAUX). — $2Ch.2HJ.H_2SO_4 + 2$ oder $4H_2O$. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 22° in 19,6 Thln. Wasser (GR.). — Herapathit $4Ch.3H_2SO_4.2HJ.J_4 + 6H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Chininsulfat mit Alkohol und alkoholischer Jodlösung (HERAPATH, *A.* 84, 149; 88, 207). — *D.* Man löst Chininsulfat $2Ch.H_2SO_4$ in der theoretischen Menge Schwefelsäure, erhitzt mit genügend Alkohol zum Kochen und giebt die theoretische Menge Jodwasserstoffsäure (in wässriger) und Jod (in alkoholischer Lösung) hinzu. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Alkohol (von 70 %) gewaschen und einmal aus Alkohol umkrystallisirt (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 230). — Smaragdgrüne, goldglänzende, rhombische Tafeln oder Blätter; im durchfallenden Lichte schwach olivengrün, fast farblos, durchsichtig. Polarisirt das Licht wie Turmalin. Verliert das Krystallwasser langsam über Schwefelsäure und wird dunkel, olivenbraun (JÖRGENSEN; vgl. HAUERS, *Z.* 1865, 481). 100 Thle. Alkohol von 90,2 % lösen bei 16° 0,125 Thle. (J.). Wird durch kaltes Wasser zersetzt unter Abscheidung einer jodreicheren Verbindung (J.). — $8Ch.6H_2SO_4.4HJ.J_{10}$. Metallglänzende, dünne, rhombische Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in heifsem schwerer als Herapathit (JÖRGENSEN). — $4Ch.3H_2SO_4.2HJ.J_6 + 2H_2O$. *D.* Durch Zusatz von 1 Thl. Jod zu einer heifsen, alkoholischen Lösung von Herapathit oder durch Auflösen von Herapathit in einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Weingeist und Fällen der Lösung mit Wasser (JÖRGENSEN). — Lange, flache Nadeln und Tafeln. Gleicht dem Herapathit, ist nur in heifsem Weingeist schwerer löslich und zerfällt, beim Umkrystallisiren daraus, in Jod und Herapathit. — $8Ch.6H_2SO_4.4HJ.J_{14} + 4H_2O$. Bronzegelbe, bräunliche, platte Nadeln. Isomorph mit der vorigen Verbindung (JÖRGENSEN). —

$2Ch.H_2SO_4.2HJ.J_2$. Lange, rothe, diamantglänzende Nadeln (J.). — $2Ch.H_2SO_4.2HJ.J_4$. Dunkelolivengrüne, rektanguläre Tafeln; im durchfallenden Lichte braun. Schwer löslich in kaltem Weingeist (J.). — $2Ch.H_2SO_4.2HJ.J_8$. Diamantglänzende, schwarze Nadeln und Blätter mit grünlischem Reflex (J.). — Aufserdem glaubt Jörgensen folgende Salze isolirt zu haben: $3Ch.2H_2SO_4.2HJ.J_3$; — $3Ch.2H_2SO_4.2HJ.J_5 + H_2O$; — $3Ch.2H_2SO_4.2HJ.J_8$. — $Ch.H_2SeO_4 + 7H_2O$. Rhombische Tafeln, unlöslich in Alkohol (Hjortdahl, *J.* 1879, 794). — $4Ch.3H_2SeO_4.2HJ.J_4$. Isomorph mit Herapathit und diesem ganz ähnlich. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in heifsem (Jörgensen, *J. pr.* [2] 15, 65).

$Ch_2.H_2CrO_4$. *D.* Durch Fällen von Chininsulfat mit K_2CrO_4 (André, *J.* 1862, 375). — Hellgelbe Krystallbüschel. Löslich in Alkohol, in 160 Thln. Wasser bei 100° und in 2400 Thln. Wasser bei 15°. Hält $2H_2O$ (Hesse, *J.* 1887, 2194). — $Ch.H_2CrO_4 + 8H_2O$. *D.* Man versetzt eine Lösung von 8 Thln. Chininsulfat in 600 Thln. schwefelsäurehaltigem Wasser bei 60° mit einer Lösung von 1,4 Thln. $K_2Cr_2O_7$ (André). — Orangegelbe, feine Nadeln. In Wasser leichter löslich als das neutrale Salz. Bräunt sich bei 60—65°. — Kieselfluorwasserstoffchinin: Cavazzi, *G.* 17, 563.

$Ch.H_3PO_4$. Löslich in 60 Thln. Wasser bei 15,5° (Smith, *J.* 1862, 369). — $2Ch.H_3PO_4 + 8H_2O$. Lange Nadelbüschel. Löslich in 784 Thln. Wasser bei 10°. Wird durch Versetzen von salzsaurem Chinin mit Natriumphosphat erhalten (Hesse). — $3Ch.2H_3PO_4 + 5H_2O$ und $12H_2O$. Wird durch Auflösen von Chinin in Phosphorsäure erhalten (Anderson, *A.* 66, 59). — $2Ch.2HCl.H_3PO_4 + 9H_2O$. Nädelchen (Grimaux, *Bl.* [3] 7, 822). — $2Ch.2HBr.H_3PO_4 + 7H_2O$; — $2Ch.2HJ + H_3PO_4 + 6H_2O$ (Grimaux). — $Ch.HVdO_3$. Kleine Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol (Ditte, *A. ch.* [6] 13, 236). — $Ch_2.H_3AsO_4 + 8H_2O$. Lange Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (Hesse). Krystallisirt auch mit $6H_2O$ (Sestini, *Fr.* 6, 364). — $Ch.H_3AsO_4 + 2H_2O$ (Sestini).

Acetat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_4O_2$. Lange, seidenartige Nadeln. Schmilzt bei 140° (Regnault, *A.* 26, 38). — Diacetat $C_{20}H_{24}N_2O_2.2C_2H_4O_2 + H_2O$ (?) (Schwarzenbach, *J.* 1859, 393). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.Cu(C_2H_3O_2)_2$ (bei 100°). Wird durch Verdunsten einer, mit ammoniakalischem Kupferacetat versetzten, alkoholischen Chininlösung in grünen Kryställchen erhalten (Skraup, *M.* 2, 611). — Chloracetat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_3ClO_2 + 2^1/_2H_2O$. Krystalle. 1 Thl. Salz löst sich bei 20,9° in 64,43 Thln. Wasser (Mazzara, *G.* 13, 525). Fast unlöslich in Aether; wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. — Dichloracetat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_2Cl_2O_2 + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln; 1 Thl. löst sich bei 22° in 41,4 Thln. Wasser (Mazzara). — Isovalerianat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_5H_{10}O_2$. *D.* Durch Vermischen von Chininsulfat mit isovaleriansaurem Natrium (Stalmann, *A.* 147, 132; Schmidt, Sachtleben, *A.* 193, 100). — Seideglänzende Nadeln oder oktaëdrische Krystalle (Bonaparte, *Berz. Jahresb.* 24, 401). Nicht sehr löslich in Wasser, leicht in Alkohol (Bonaparte, *Berz. Jahresb.* 23, 356). — Chlorcrotonsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_5ClO_2$. Schmelzp.: 201°. Wenig löslich in Aether (Daccomo, *J.* 1884, 1385). — Trichlorcrotonat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_3Cl_3O_2$. Schmelzp.: 139—140° (D.). — Carbonat $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2CO_3 + H_2O$. Nadeln, löslich in Alkohol (Langlois, *A.* 88, 326). — Trichlorlaktat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_3H_3Cl_3O_3$. Wenig löslich in Aether (D.). — Dibrombrenztraubensaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_3H_2Br_2O_3$. Schmelzp.: 93° (D.). — Oxalat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Lange, dem Chininsulfat ähnliche Prismen. Ist bei 125° wasserfrei (Regnault, *A.* 26, 37). Löst sich bei 10° in 1030 Thln. Wasser (Hesse). Drehungsvermögen: Hesse, *A.* 176, 218. Kalter Methylalkohol (von 95%) löst 8,2% (Lindet, *Bl.* [3] 15, 1160). — Dioxalat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. Kleine Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (Hesse). Kalter Methylalkohol (von 95%) löst 9,2% (Lindet). — Succinat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_6O_4 + 8H_2O$. Lange Prismen, sehr leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. Löst sich bei 10° in 910 Thln. Wasser (Hesse). Kalter Methylalkohol (von 95%) löst 1,2% (Lindet). — Tartrat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$ (Hesse, *A.* 243, 134; vgl. Arppe, *J.* 1851, 466; Oudemans, *J.* 1877, 886). Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. Verliert bei 120° $1H_2O$, den Rest bei 140°. — Ditartrat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_6O_6 + H_2O$. Das Salz der Rechts- und Linksweinsäure haben die gleiche Zusammensetzung aber verschiedene Krystallform. Das Salz der Linksweinsäure ist in heifsem Wasser löslicher als jenes der Rechtsweinsäure und verliert das Krystallwasser bei 100°, das Salz der Rechtsweinsäure erst bei 160° (Pasteur, *J.* 1853, 421). Kalter Methylalkohol (von 95%) löst 2,4% (Lindet). — Chininbrechweinstein $C_4H_4O_6(Sb.OH).C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$. Gummiartig; sehr löslich in Wasser (Clarke, *B.* 15, 1540). — Citrat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_6H_8O_7 + 7H_2O$. Kleine Prismen. 1 Thl. löst sich bei 12° in 930 Thln. Wasser (Hesse). 100 Thle. Wasser lösen in der Kälte 0,1993 Thle. und bei Siedehitze 2,25 Thle. Salz (Mandelin, *J.* 1879, 796). — Neutrales Citrat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_3.2C_6H_8O_7$. Mikroskopische, flache Säulen. 100 Thle. Wasser lösen in der Kälte 0,1133 Thle. und bei Siedehitze 2,39 Thle. Salz (Mandelin). Kalter Methylalkohol

löst 3,3 % (LINDET). — Saures Citrat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_6H_8O_7$. Kleine Prismen (HESSE). 100 Thle. Wasser lösen in der Kälte 0,1566 Thle. und bei Siedehitze 2,60 Thle. Salz (MANDELIN). Lässt sich leicht darstellen durch Auflösen von 100 g Chininsulfat in 3 l siedendem Wasser und Zufügen von 3,669 g H_2SO_4 und 32,685 g neutralem Calciumcitrat (DOTTO, *J.* 1875, 796). Kalter Methylalkohol (von 95 %) löst 0,3 % (LINDET). — Schleimsaures Chinin $2C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_6H_{10}O_8$. Nadeln (RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* 59, 754).

Cyanurat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_3H_3N_3O_3 + 9H_2O$. Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 237°. Schwer löslich in heifsem Wasser (CLAUS, PUTENSEN, *J. pr.* [2] 38, 227). — Dicyanurat $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_3H_3N_3O_3)_2 + 7H_2O$. Krystallpulver. Schmilzt bei 243° unter Zersetzung (CL., P.). — Ferrocyanür $C_{20}H_{24}N_2O_2.4HCN.Fe(CN)_2 + 3H_2O$. *D.* Durch Vermischen von salzsaurem Chinin mit gelbem Blutlaugensalz (DOLLFUS, *A.* 65, 227). — Goldglänzende Blättchen. — Ferricyanür $C_{20}H_{24}N_2O_2.3HCN.Fe(CN)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Goldglänzende Blättchen; leicht löslich in Wasser (D.). — Nitroprussidsalz $2C_{20}H_{24}N_2O_2.Fe(CN)_5H_2(NO) + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Granatrothe Prismen (aus heifsem Alkohol). Schmilzt bei 177—185°, unter Zersetzung (KRAMERS, *R.* 15, 140). Zersetzt sich an der Sonne. — Chininplatincyanür $(C_{20}H_{24}N_2O_2.HCN)_2.Pt(CN)_2 + 2H_2O$. Harziger oder öliger Niederschlag, erhalten durch Fällen von salzsaurem Chinin mit Kaliumplatincyanür. Löslich in 1852 Thln. Wasser bei 18° und in 56,5 Thln. kochendem Wasser; in 5 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,8) bei 16° und in jedem Verhältniss in kochendem; unlöslich in Aether (VAN DER BURG, *Fr.* 4, 312). — Saures Chininplatincyanür $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCN.Pt(CN)_2 + 2H_2O$. Wird durch Fällen von Chininsulfat mit Kaliumplatincyanür erhalten (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). Tafeln. Löst sich bei 18,5° in 1351,3 Thln. kaltem Wasser und in 20 Thln. siedendem; bei 19° in 1270 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,8) und in 834 Thln. siedendem (VAN DER BERG). Krystallisirt auch zuweilen in Nadeln oder Prismen mit $1H_2O$ (SCH.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl.Pt(CN)_4$ (?) (WERTHEIM, *J.* 1849, 370).

Rhodanid $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCNS + H_2O$. *D.* Aus salzsaurem Chinin und Rhodankalium (HESSE, *A.* 181, 48). — Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol; löslich bei 20° in 562 Thln. Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung, schon durch wenig Rhodankalium, völlig niedergeschlagen. — Versetzt man das Salz mit KCNS und etwas verdünnter Schwefelsäure, so erhält man das Dirhodanid $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCNS + \frac{1}{2}H_2O$ in gelben Nadeln oder Prismen (HESSE). — WERTHEIM (*J.* 1849, 370) stellte folgende Salze dar: $3(C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCNS).4HgCl_2$ und $2(C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCNS).Hg(CN)_2$.

Harnsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_5H_4N_4O_3$. *D.* Durch Kochen von Chininhydrat mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Harnsäure und 150 Thln. Wasser (ANDREAE, *J.* 1861, 534; vgl. ELDERHORST, *A.* 74, 82). — Mikroskopische Prismen. Löslich in 855 Thln. kalten und in 36,2 Thln. kochenden Wassers; in 1580 Thln. kalten und in 45,3 Thln. kochenden Alkohols (spec. Gew. = 0,823).

Benzoësaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_6O_2$. Kleine Prismen; löslich in 373 Thln. Wasser bei 10° (HESSE). — Salicylsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_6O_3$. Prismen (aus Alkohol). Löst sich bei 16° in 225 Thln. Wasser und 120 Thln. Aether; bei 13° in 20 Thln. Alkohol (von 90 %). — Dibromgallussaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_4Br_2O_5$. Niederschlag. Schmilzt, bei 182—183°, unter Zersetzung (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 7, 416). — Mekonsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_4O_7$. Krystalle, löslich in heifsem Wasser (AUSTEN, *J.* 1873, 807). — Mellithsaures Chinin $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_{12}H_6O_{12}$. Rhombische Tafeln; sehr wenig löslich in kaltem Wasser (KARMRODT, *A.* 81, 170). — Gerbsaures Chinin. Die Zusammensetzung der durch Fällen bereiteten Salze ist schwankend. JOBST (*J.* 1878, 877) erhielt die Verbindungen: $C_{20}H_{24}N_2O_2.2C_{14}H_{10}O_9 + 4H_2O$ und $C_{20}H_{24}N_2O_2.3C_{14}H_{10}O_9 + 8H_2O$.

Chinin und Kohlenwasserstoffe (OUDEMANS, *J.* 1874, 867). **Benzolchinin** $C_6H_6.C_{20}H_{24}N_2O_2$. *D.* Durch Auflösen von Chinin in kochendem Benzol. — Trikline(?) Nadeln. Verliert das Benzol an der Luft.

Toluolchinin $C_7H_8.C_{20}H_{24}N_2O_2$. Gleicht der Benzolverbindung.

Chinin und Phenole. **Phenolchinin** $C_6H_6O.C_{20}H_{24}N_2O_2$ (bei 130°). Nadeln. Löslich bei 16° in 400 Thln. Wasser; bei 13° in 80 Thln. Alkohol (von 90 %); wenig in Aether (JOBST, *J.* 1875, 769). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.C_6H_6O + 2H_2O$ Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol; löslich bei 15° in 101 Thln. Wasser und in 4 Thln. Alkohol (von 80 %) (JOBST, HESSE, *A.* 180, 250). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.SO_3.C_6H_6O + 2H_2O$. Glänzende Prismen. Löst sich bei 15° in 680 Thln. Wasser und in 74 Thln. Alkohol (von 80 %); leicht löslich in kochendem Wasser und in einer Mischung aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Alkohol (von 97 %) (JOBST, HESSE). Hält $7H_2O$ (COTTON, *Bl.* 24, 535). Wird durch Säuren und Alkalien leicht zersetzt, unter Abscheidung von Phenol, giebt aber mit Eisenchlorid keine Phenolreaktion.

Tribromphenolchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_6H_3Br_3O$. Niederschlag. Krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln (PURGOTTI, *G.* 16, 528).

Anetholchinin $C_{10}H_{12}O(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen und Tafeln (aus Aether). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, äufserst leicht in Aether (HESSE, *A.* 123, 382).

Brenzkatechinchininsulfat $C_6H_6O_2.C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4 + H_2O$. Schmilzt, wasserfrei, bei 167° (BÉHAL, CHOAY, *Bl.* [3] 9, 147). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Resorcinchininsulfat $C_6H_6O_2.C_{20}H_{24}N_2O_2.SO_3 + 1^1/_2 H_2O$. Kleine Nadeln (MALIN, *A.* 138, 77).

Homobrenzkatechinchininsulfat $C_7H_8O_2.C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4 + H_2O$. Schmilzt, wasserfrei, bei 157° (BÉHAL, CHOAY).

Orcinchininsulfat $C_7H_8O_2.C_{20}H_{24}N_2O_2.SO_3 + 2H_2O$. Kleine Nadeln (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 290; 138, 77).

Eugenolchinin $C_{10}H_{12}O_2.C_{20}H_{24}N_2O_2$. Lange, seideglänzende Prismen (aus Alkohol). Etwas löslich in kochendem Wasser; löslich bei 10° in 12 Thln. Aether (HESSE, *A.* 135, 329).

Phloroglucinchininsulfat $C_6H_6O_3.C_{20}H_{24}N_2O_2.SO_3 + 3H_2O$. Lange Nadeln (aus heifsem Wasser) (HLASIWETZ, *J.* 1865, 594).

Chinin und Aldehyde. **Chloralchinin** $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2HCl_3O$. *D.* Die Lösung von 324 Thln. entwässertem Chinin in $CHCl_3$ wird mit absolutem Aether versetzt und dann 147,5 Thle. wasserfreies Chloral hinzu gegeben. Man erwärmt und wäscht die ausgeschiedene Verbindung mit Aether (MAZZARA, *G.* 13, 270). — Amorph. Schmilzt, unter Bräunung, bei 149°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung wird, durch Wasser, ein Gemenge von Chinin und Chloralchinin gefällt. Wird von verdünnten Säuren in Chinin und Chloral zerlegt.

m-Nitrobenzaldehydchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_5(NO_2)O$. *D.* Man kocht eine Lösung von Chinin in $CHCl_3$ mit m-Nitrobenzaldehyd und fällt dann mit Aether (MAZZARA, *G.* 13, 368). — Gelber, gelatinöser Niederschlag, der zu einem gelben Pulver eintrocknet. Schmelzp.: 113—118°. Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Nitrocampherchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2C_{10}H_{15}(NO_2)O + H_2O$. *B.* Aus salzsaurem Chinin und Nitrocamphernatrium (CAZENEUVE, *Bl.* 49, 97). — Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 131°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Für eine alhoholische Lösung, enthaltend 2,72% Salz, ist $[\alpha]_D = +45,9°$.

Salzsaurer Chininharnstoff $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + CH_4N_2O.HCl + 5H_2O$. Wird durch Auflösen äquivalenter Mengen Harnstoff und salzsauren Chinins in Salzsäure (spec. Gew. = 1,07) in rhombischen Prismen erhalten (DRYGIN, *Ж.* 13, 32). Löst sich bei 17—18° in 1 Thl. Wasser.

Methylchinin $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$. *B.* Das Jodür $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J = CH_3O.C_{10}H_7N.C_9H_{14}NO(CH_3)J + 1$ oder $2H_2O$ entsteht bei 16stündigem Stehen von Chininhydrat, gelöst in Alkohol, mit (1 Mol.) CH_3J (HESSE, *B.* 28, 1248; vgl. STRECKER, *A.* 91, 164). Zerlegt man das Jodür mit Alkalien, so erhält man ein Methylchinin, das aber, bei einer Vereinigung mit HJ, ein neues, isomeres Jodür bildet (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 76). Beim Erhitzen des Sulfats von $C_{20}H_{24}N_2O_3.CH_3(OH)$ (dargestellt aus Chininjodmethylat) mit Natronlauge auf 140° (LIPPMANN, *M.* 12, 513). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Methylchinicin. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3Cl + H_2O$. Aus dem Jodür mit AgCl (C., M.). Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 181 bis 182°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3Cl.HCl.PtCl_4$. Gelbrother Niederschlag; krystallisirt aus säurehaltigem Wasser in kleinen Prismen (C., M.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3Br + H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 124—126°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (C., M.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J + H_2O$. Glasglänzende Nadeln. Fängt bei 210—215° an sich zu zersetzen und schmilzt, unter starker Bräunung, bei 233—236°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und Alkohol. Liefert, beim Auflösen in verdünnter Salzsäure, gelbe Krystalle $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J.HCl$(?) (C., M.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J.J_2$. Schwarze, diamantglänzende Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 145). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3)_2.SO_4 + 6H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_2.H_2SO_4.J_4$. Lange, rothbraune Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 261). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_2.H_2SO_4.J_6$. Braune, diamantglänzende Blätter; ziemlich schwer löslich in kochendem Weingeist (JÖRGENSEN). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_4.2H_2SO_4.J_{14}$. Glänzende, fast schwarze, rhombische (?) Tafeln (J.). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.N_2O_2.CH_3J)_4.2H_2SO_4.J_{18}$. Fast schwarze Nadeln mit grünem Metallglanz (J.). JÖRGENSEN hat aufserdem eine Verbindung gleicher Moleküle Herapathit und des Superjodids $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_2.H_2SO_4.J_4$ dargestellt, die mit $2H_2O$ in dunkelbraunen Warzen krystallisirt. — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3)_2CO_3$

$+ 4 H_2O$. *B.* Beim Stehen der wässrigen Lösung des Hydroxyds [dargestellt aus dem Sulfat und 1 Mol. $Ba(OH)_2$] an der Luft (H.). — Lange Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_2.2C_2H_2O_4.J_5$ (?). Schwarze Prismen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 76). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J)_2.2C_2H_2O_4.J_6$ (?). Diamantglänzende, schwarze Prismen (JÖRGENSEN).

Methylchinin $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$. *D.* Durch Kochen des Jodürs $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$ mit Kalilauge oder Barytwasser (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 79). — Hellgelbes, dickflüssiges Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schmeckt äufserst bitter. Bildet nur amorphe, colophoniumähnliche Salze. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. — $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, kaum krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich beim Auflösen in verdünnter Salzsäure.

Chinindijodmethylat $C_{20}H_{24}N_2O_2(CH_3J)_2 + 3H_2O$. *B.* Wird am leichtesten durch Kochen des Jodürs $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$ mit Methyljodid und Alkohol erhalten (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 77; HESSE, *A.* 266, 241). Aus Cupreïn, CH_3J und Natrium (gelöst in Holzgeist) (GRIMAUX, ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 306). — Gelbe Tafeln, die über H_2SO_4 das Krystallwasser verlieren. Schmilzt, bei 167—168°, unter Zersetzung; $[\alpha]_D = -151°$. Wird durch KOH (gelöst in Holzgeist), schon in der Kälte, zerlegt. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.2CH_3Cl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, körniger Niederschlag (H.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.2CH_3Cl.2AuCl_3$. Gelber, flockiger Niederschlag.

Methylchininmethyljodid $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2.CH_3J + H_2O$. *B.* Methylchinin (durch Kochen von $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$ mit Kali bereitet) verbindet sich leicht, schon in der Kälte, mit CH_3J (CLAUS, MALLMANN). — Feine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 215 bis 218°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol.

Aethylchinin. Das α-Jodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J$ entsteht aus Chinin und C_2H_5J (STRECKER, *A.* 91, 163). Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln; trimetrische Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 1109). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210—211° (CLAUS, MALLMANN, *B.* 14, 78). Wenig löslich in kaltem Wasser. Aeufserst bitter. Hält $1H_2O$ (HOWARD, *Soc.* 26, 1180). Linksdrehend (H.).

Salze: STRECKER; HOWARD. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Cl$. Feine Nadeln. Hält $3H_2O$; linksdrehend (H.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4$. Gelber Niederschlag; scheidet sich, aus der Lösung in kochendem Wasser, in undeutlichen Krystallen ab. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Br + 2H_2O$. Linksdrehend (H.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J.J_2$. Schwarze, diamantglänzende Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 146). Rhombische Krystalle, isomorph mit dem entsprechenden Methylderivat (HJORTDAHL). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5)_2.SO_4 + 8H_2O$. — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5).HSO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5.CN$. Zerfliefsliche Nadeln. Schmelzp.: 90° (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2747). Leicht löslich in warmem Alkohol. Entwickelt mit Säuren sofort HCN; wird ebenso durch Kalilauge zersetzt.

Chininhydrojodidjodäthylat $C_{20}H_{24}N_2O_2.HJ.C_2H_5J + 3H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Chininhydrojodid mit Alkohol und C_2H_5J, im Rohr, auf 100° (SKRAUP, KONEK, *M.* 15, 47). — Bräunlichgelbe Blätter (aus Wasser), die, im Exsiccator, $2H_2O$ verlieren. Krystallisirt, aus Alkohol, in tiefgelben Krystallen, die, nach dem Trocknen bei 100°, bei 234° schmelzen. Liefert, mit NH_3, β-Chininäthyljodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J + 3H_2O$, das, aus verd. Alkohol, in langen Nadeln krystallisirt, bei 93° schmilzt, alkalisch reagirt und sich schwer in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol löst.

Jodäthylchininmethyljodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J.C_2H_5J + H_2O$. *D.* Durch Kochen von $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J$ mit Aethyljodid und Alkohol (CLAUS, MALLMANN). — Goldglänzende, dünne Blättchen (aus Wasser). Monokline Krystalle (FOCK, *J.* 1882, 1109). Schmilzt, unter totaler Zersetzung, bei 206—208°.

Jodmethylchininäthyljodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J.CH_3J + H_2O$. *D.* Aus Chininäthyljodid und CH_3J (CLAUS, MALLMANN). — Hellgelbe, dicke Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 157—160°.

Diäthylchinin. Das Jodid $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2 + 3H_2O$ entsteht beim Erhitzen von Chinin mit Aethyljodid und Kali (SKRAUP, *M.* 2, 610). — Gelbe, monokline Tafeln. Schmelzp.: 140° (SKAUP, KONEK, *M.* 15, 49). Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

Chininbenzylchlorid. Beim Kochen von 22 Thln. Chinin mit 60 g Alkohol und 8 Thln. Benzylchlorid entsteht ein amorphes Additionsprodukt. Aus der wässrigen Lösung desselben wird, durch $PtCl_4$, das Salz $C_{20}H_{24}N_2O_2.(C_6H_5.CH_2Cl).HCl.PtCl_4 + 2H_2O$ gefällt, das aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen Krystallen sich ausscheidet und im Vakuum, über H_2SO_4, das Krystallwasser verliert (MAZZARA, POSSETTO, *G.* 13, 530).

Beim Kochen des Additionsproduktes $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_7Cl$ mit Benzylchlorid und Alko-

hol entsteht ein ebenfalls amorphes Dibenzylderivat, welches mit $PtCl_4$ einen Niederschlag $C_{20}H_{24}N_2O_2(C_7H_7Cl)_2.HCl.PtCl_4$ erzeugt, der sich aus verdünntem Alkohol als gelbes Pulver abscheidet (MAZZARA, POSSETTO).

Tolychinin $C_{20}H_{23}(C_6H_4.CH_3)N_2O_2$ (CLAUS, BOTTLER, *B.* 14, 80). *B.* Beim Kochen von salzsaurem Chinin mit o- oder p-Toluidin entstehen Tolychinine, zunächst die α-Modifikation und bei längerem Kochen die β-Modifikation. Die α-Modifikationen sind ölig, in Aether löslich; die β-Modifikationen bilden gelbe bis braune Pulver, die sich nicht in Aether, aber in $CHCl_3$ und Alkohol lösen. Die Platinsalze aller vier Basen sind gelbe, krystallinische Pulver von der Formel $C_{20}H_{23}(C_7H_7)N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$.

Acetylchinin $C_{22}H_{26}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2$. *B.* Aus Chinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* 205, 317; vgl. BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 613). — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether. Leicht löslich in verdünnten Säuren; die Lösungen in Essig- oder Schwefelsäure fluoresciren blau. Wird von alkoholischem Kali leicht gespalten in Chinin und Essigsäure. Schmeckt sehr bitter. Linksdrehend. Verbindet sich mit Säuren. Giebt, mit Chlorwasser und NH_3, Chininreaktion. — $C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, amorpher, flockiger Niederschlag (H.). — $C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Gelber Niederschlag; wird allmählich krystallinisch (H.).

Propionylchinin $C_{23}H_{28}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_3H_5O)N_2O_2$. *D.* Aus salzsaurem Chinin und Propionsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* 205, 358). — Große, sechsseitige, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 129°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, sehr schwer in Wasser. Linksdrehend. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. — $C_{20}H_{23}(C_3H_5O)N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in dunkelorangefarbene Prismen umwandelt. — $C_{20}H_{23}(C_3H_5O)N_2O_2.HCl.AuCl_3 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Fast unlöslich in Wasser.

Benzoylchinin $C_{27}H_{28}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2O_2$. *D.* Aus 3 Thln. Chinin und 5 Thln. Benzoylchlorid bei 100° (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 352; WUNSCH, *A. ch.* [7] 127). — Monokline (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 7, 129) Prismen (aus feuchtem Aether). Schmelzp.: 139° (W.). Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, CS_2 und Ligroïn. Unlöslich in Wasser. Löslich in Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. — $C_{27}H_{28}N_2O_3.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Monokline (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 7, 135) Prismen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 226°. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,8 Thle. — $C_{27}H_{28}N_2O_3.2HCl$. Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O in monoklinen (WYRUBOW) Prismen. In jedem Verhältniss löslich in Wasser und Alkohol. Verliert oberhalb 120° 1 Mol. HCl. — $C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. — $C_{27}H_{28}N_2O_3.HBr + \frac{1}{2}H_2O$. Monokline (WYRUBOW) Prismen. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,8 Thle. — Succinat $2C_{27}H_{28}N_2O_3.C_4H_6O_4 + 16H_2O$. Prismen. — Tartrat $2C_{27}H_{28}N_2O_3.C_4H_6O_6 + 18H_2O$. Glänzende Nadeln und Prismen. 1 Thl. löst sich in 1600 Thln. kalten Wassers. — Bitartat $C_{27}H_{28}N_2O_3.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Prismen. Wird durch Wasser in das einfache Tartrat und Weinsäure zerlegt. — Salicylat $C_{27}H_{28}N_2O_3 + C_7H_6O_3$. Tafeln (aus Alkohol). Unlöslich im Wasser.

Jodmethylat $C_{27}H_{28}N_2O_3.CH_3J$. Prismen (WUNSCH, *A. ch.* [7] 7, 142).

Dijodmethylat $C_{27}H_{28}N_2O_3.2CH_3J$. Krystallisirt, aus Holzgeist, mit 1 Mol. $CH_3.OH$, in gelbrothen Prismen. Krystallisirt, aus Weingeist, mit 1 Mol. C_2H_5OH und, aus Wasser, mit $5H_2O$ (W.).

Jodäthylat $C_{27}H_{28}N_2O_3.C_2H_5J$. Krystalle (WUNSCH).

Dinitrochinin $C_{20}H_{22}N_4O_6 + H_2O = C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_2 + H_2O$. *D.* Man trägt Chinin, in kleinen Antheilen, in ein kaltgehaltenes Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und koncentrirter Salpetersäure ein, lässt einige Zeit stehen, fällt dann mit Wasser und hierauf mit NH_3. Der Niederschlag wird mit Wasser und Aether gewaschen (PURDIE, *Soc.* 39, 470). — Amorph. Wird bei 130° wasserfrei. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Aether. Giebt, mit Chlorwasser und NH_3, nicht die Chininreaktion. Die Salze sind amorph und sehr unbeständig; sie werden schon durch Wasser zerlegt.

Hydrochinin $C_{20}H_{26}N_2O_3 + H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Chinin mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 347). — Grünliches Harz. Erweicht bei 35° und ist bei 100° geschmolzen. Löslich in Alkohol und Aether. Hält bei 100° $1H_2O$, bei 140° $\frac{1}{2}H_2O$ und ist bei 150° wasserfrei ($C_{20}H_{26}N_2O_3$). Giebt, mit Chlorwasser und Ammoniak, die Chininreaktion. Das Disulfat wandelt sich, beim Schmelzen, in Hydrochinicindisulfat um. Hydrochinin löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Hydrochininsulfonsäure (HESSE). Die Salze sind löslicher als die des Chinins. Das Sulfat krystallisirt schwierig. — $C_{20}H_{26}N_2O_3.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°).

Chininsulfonsäure $C_{20}H_{24}N_2SO_5 + H_2O$. *B.* Beim Uebergiefsen von Chinintetrasulfat mit Essigsäureanhydrid (HESSE, *A.* 267, 141). — Kleine Prismen. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. Die bei 120° entwässerte Säure schmilzt bei 209° unter Zersetzung. Bei p = 2, in Wasser und 3 Mol. HCl ist $[\alpha]_D = -182{,}2°$. — $(C_{20}H_{24}N_2SO_5)_2 . 2HCl.PtCl_4 + 8H_2O$. Nadeln.

Isochininsulfonsäure $C_{20}H_{24}N_2SO_5$. *B.* Aus Chinin und rauchender Schwefelsäure (HESSE, *A.* 267, 140). — Leicht löslich in Wasser; die Lösung fluorescirt blau. Stark linksdrehend. — $C_{20}H_{24}N_2SO_5.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Gelber, flockiger Niederschlag.

Chininsulfonsäure $C_{40}H_{46}N_2O_4.H_2SO_3$ (?). *D.* Durch Auflösen von Chinin in rauchender Schwefelsäure (SCHÜTZENBERGER). — $C_{40}H_{46}N_2O_4.SO_3Ba$ (bei 100°). Glasige Masse; in jedem Verhältniss in Wasser löslich.

Hydrochlorchinin $C_{20}H_{25}ClN_2O_2$. *B.* Bei mehrwöchentlichen Stehen von 1 Thl. salzsaurem Chinin mit 10 Thln. HCl (bei —17°) gesättigt (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2517). Man übersättigt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 186—187°. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Aether schwerer als Chinin. Färbt sich, mit Chlorwasser und NH_3, grün. Alkoholisches Kali regenerirt Chinin. — Das Nitrat ist in überschüssiger, verdünnter HNO_3 sehr schwer löslich (Trennung von Chininnitrat); die Lösung in Wasser fluorescirt intensiv blau.

Hydrobromchinin $C_{20}H_{25}BrN_2O_2$. *B.* Bei dreitägigem Stehen von 1 Thl. Chininhydrobromid mit 10 Thln. HBr (bei —17° gesättigt) (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2518). — Krystalle (aus Benzol). — $C_{20}H_{25}BrN_2O_2.2HBr$. Krystalle.

Chinindibromid $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2$. *B.* Man tröpfelt eine Lösung von (13 g) Brom in (100 ccm) $CHCl_3$, bei 0°, in ein, mit Alkohol bis zur klaren Lösung versetztes, Gemisch aus (30 g) Chininhydrochlorid und (240 g) $CHCl_3$ (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 25, 1550). Zur Reinigung stellt man das Nitrat dar. — Amorpher Niederschlag. Krystallisirt, aus Benzol, mit 1 Mol. C_6H_6. — $C_{20}H_{24}Br_2N_2O_2.2HBr + 2H_2O$. Krystalle.

Hydrojodchinin $C_{20}H_{25}JN_2O_2$. *B.* Das Salz $C_{20}H_{25}JN_2O_2.2HJ$ entsteht bei 2stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von (schwefelsäurefreiem) Chinin mit HJ (spec. Gew. = 1,75) (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 12, 328; SCHUBERT, SKRAUP, *M.* 12, 679). Man zerreibt das ausgefällte Salz mit verd. NH_3. — Nädelchen (aus Benzol + Ligroïn). Krystallisirt (aus Aether, in der Kälte) mit 1 Mol. $(C_2H_5)_2O$, in triklinen (TSCHERNE, *M.* 13, 437) Krystallen (L., FL., *M.* 13, 437). Schmilzt, unter Bräunung, bei 155—160° (SCH., S.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Isochinin. Beim Erhitzen mit HJ auf 100° wird Hydrojodapochinin gebildet. Bei längerem Kochen mit Wasser oder mit Kali entstehen Chinin, Pseudochinin und Nichin. — $C_{20}H_{25}JN_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Hellbraune Kryställchen. — $C_{20}H_{25}JN_2O_2.2HJ$. Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 228—230°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Tetrahydrochinin $C_{20}H_{28}N_2O_2$. *B.* Bei wiederholtem Behandeln von Chinin mit Natrium und absol. Alkohol (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 16, 631). — *D.* Wie Tetrahydrocinchonidin (KONEK, *B.* 29, 803). — Gelbes Oel, das amorph erstarrt. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Ligroïn; zerfliefst in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Die konc. Lösung (in Aether) ist gelb, die verdünnte fluorescirt blau. Giebt, mit Chlorwasser und NH_3, die Chininreaktion. $FeCl_3$ oder HNO_2 bewirken eine intensive Grünfärbung. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 150° entstehen CH_3Cl und Hydrochlorapotetrahydrochinin. — $C_{20}H_{28}N_2O_2.HCl + H_2O$ (im Vakuum). Amorph. — $C_{20}H_{28}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Niederschlag, aus gelben Nädelchen bestehend.

Nitrosoderivat $C_{20}H_{27}N_3O_3 = C_{20}H_{27}(NO)N_2O_2$. *B.* Das Nitrosit entsteht beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Tetrahydrochinin mit 2 Mol. $NaNO_2$ und verd. H_2SO_4 (KONEK). — Röthliches Oel. Leicht löslich in Aether. — $C_{20}H_{27}N_3O_3.HNO_2$. Glitzernde Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmilzt bei 188° unter Zersetzung.

Acetylderivat $C_{22}H_{30}N_2O_3 = C_{20}H_{27}N_2O_2.C_2H_3O$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 100° von Tetrahydrochinin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (LIPPMANN, FLEISSNER). — Dickflüssig.

Hydrochlorapotetrahydrochinin $C_{19}H_{27}ClN_2O_2$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 150° von Tetrahydrochinon mit Salzsäure (bei 0° gesättigt) (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 16, 635). — Nädelchen und Körner. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Aether, zerfliefslich in Alkohol. Reagirt stark alkalisch.

Desoxychinin $C_{20}H_{24}N_2O + 2^1/_2H_2O = CH_3O.C_9H_5N.C_{10}H_{16}N + 2^1/_2H_2O$. *B.* Bei der Reduktion des aus Chinin und PCl_5 dargestellten Chlorids $C_{20}H_{23}ClN_2O$ (s. u.) mit Eisenfeile und verd. H_2SO_4 (KÖNIGS, *B.* 29, 372). — Nädelchen (aus Aether). Schmilzt gegen

52°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w., etwas schwerer in Ligroïn. Wird, durch Chlorwasser und NH_3, grün gefärbt. Verdünnte Lösungen fluoresciren. Linksdrehend. — $C_{20}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Krystalle (aus verd. HCl). Schmilzt nicht bei 260°.

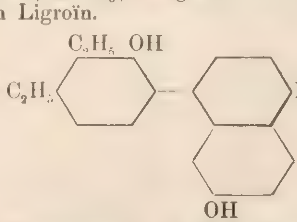
Chininchlorid $C_{20}H_{23}ClN_2O + 2H_2O$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 3 Thln. trockenem Chininhydrochlorid in $CHCl_3$, in 4 Thle., mit $CHCl_3$ übergossenes, PCl_5 (Comstock, Königs, *B.* 17, 1988). Man erwärmt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, gieſst dann in Eiswasser und fällt die Lösung mit NH_3. Der Niederschlag wird in Benzol gelöst, die durch festes Kali entwässerte Lösung koncentrirt und dann mit Aether gefällt. — Krystalle. Schmelzp.: 151°. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt nicht. Giebt, mit Chlorwasser und NH_3, eine gelbgrüne Färbung. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Chinen.

Chinen $C_{20}H_{22}N_2O = CH_3O.C_{19}H_{19}N_2$. *B.* Man kocht 24 Stunden lang 1 Thl. Chininchlorid $C_{20}H_{23}ClN_2O$ mit 1 Thl. KHO und 4—5 Thln. absolutem Alkohol, verjagt dann den Alkohol und fällt den Rückstand mit Wasser. Der Niederschlag wird in verd. HCl gelöst und die Lösung mit $ZnCl_2$ gefällt. Das erhaltene Doppelsalz krystallisirt man aus heiſser, verdünnter Salzsäure, unter Zusatz von $ZnCl_2$, um, zerlegt es dann mit Natron und schüttelt mit Aether aus (Comstock, Königs, *B.* 17, 1989). Entsteht ebenso aus Conchininchlorid $C_{20}H_{23}N_2OCl$ und alkoholischem Kali (Comstock, Königs, *B.* 18, 1223). — Trimetrische Krystalle (aus Aether oder Ligroïn). Schmelzp.: 81—82°. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt schwach. Giebt, mit Chlorwasser und NH_3, eine grüne Färbung. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf. Liefert, beim Erhitzen mit konc. Bromwasserstoffsäure auf 190°, Apochinen $C_{18}H_{17}NO_2$. In der Kälte entsteht mit konc. HBr Hydrobromcinchen $C_{19}H_{21}BrN_2$. Höchst konc. Bromwasserstoffsäure erzeugt Hydrobromoxycinchen $C_{19}H_{21}BrN_2O$. Beim Erhitzen mit essigsäurehaltigem Wasser auf 200° entsteht p-Methoxyllepidin $CH_3O.C_{10}H_8N$. Beim Erhitzen mit wässeriger H_3PO_4 auf 175° entstehen Merochinen $C_9H_{15}NO_2$ und p-Methoxyllepidin. — $C_{20}H_{22}N_2O.2HCl + ZnCl_2 + 2H_2O$. Trimetrische Tafeln. — Das Tartrat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Chinendibromid $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$. *B.* Man versetzt die Lösung von 50 g Chinen in 50 g $CHCl_3$ mit einer Lösung von 24 g Brom in $CHCl_3$, fügt 500—600 ccm absol. Alkohol und 60 g Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) hinzu und verjagt das Chloroform. Das auskrystallisirte Hydrobromid wird aus $CHCl_3$ + Alkohol umkrystallisirt (Comstock, Königs, *B.* 20, 2516). — Das Salz $C_{20}H_{22}Br_2N_2O.2HBr + 2H_2O$ bildet citronengelbe Krystalle. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, HBr und Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird Dehydrochinen $C_{20}H_{20}N_2O$ gebildet.

Dehydrochinen $C_{20}H_{20}N_2O + 3H_2O$. *B.* Bei 7—8stündigem Kochen von bromwassersoffsaurem Chinendibromid mit alkoholischem Kali (Comstock, Königs, *B.* 20, 2517). Man verjagt den Alkohol, bindet die ausgefällte Base an Weinsäure und zerlegt das Tartrat durch Kali. — Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung, auf Wasserzusatz, ölig aus und erstarrt beim Stehen zu Nadeln. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösung in stark verdünnter H_2SO_4 fluorescirt intensiv grünblau.

Hydrobromcinchen $C_{19}H_{21}BrN_2$. *B.* Bei zweitägigem Stehen von 5 g Cinchen mit 50 ccm Bromwasserstoffsäure (bei —17° gesättigt) (Comstock, Königs, *B.* 20, 2522). Man übersättigt mit kohlensaurem Ammoniak und schüttelt mit Aether aus. — Monokline (Muthmann, *B.* 20, 2522) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 105—116°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, Essigäther und in überschüssiger, verdünnter Bromwasserstoffsäure, schwer in Ligroïn.

Apochinen $C_{19}H_{19}NO_2$ =  N (?). *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von 3 g Chinen oder Oxycinchen $C_{19}H_{20}N_2O$ (Königs, *B.* 23, 2671) mit 20 ccm Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) auf 180° (Comstock, Königs, *B.* 18, 1226; 20, 2686). $C_{20}H_{22}N_2O + HBr + H_2O = C_{19}H_{19}NO_2 + CH_3Br + NH_3$. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt und dann durch Soda zerlegt. — Schmelzp.: 246°. Schwer löslich in Wasser, Benzol, $CHCl_3$ und Aether, leicht löslich in Alkohol,

verdünnter Natronlauge und verdünnter Salzsäure. Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak + NH_4Cl auf 250° entsteht Aminoapocinchen. — $C_{19}H_{19}NO_2.HBr$. Lange, schwefelgelbe Nadeln.

Merochinen $C_9H_{15}NO_2 = NH\langle{CH_2 \atop CH_2.CH(CH:CH_2)}{CH_2 \atop }\rangle CH.CH_2.CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Chinen, oder besser Cinchen, mit wässriger H_3PO_4 auf 170—180° (Königs, *B.* 27, 904; 27, 1501). Man entfernt die H_3PO_4 und das gebildete Methoxyllepidin durch Kochen mit Barytwasser und fällt den Rückstand mit CO_2. Das Filtrat vom $BaCO_3$ schüttelt man mit $CHCl_3$, darauf mit Aether und verdampft es zur Trockne. Dem Rückstande entzieht man das Merochinen durch kalten absoluten Alkohol. Entsteht auch, neben Cinchoninsäure, bei der Oxydation von Cinchonin mit schwefelsaurer Chromsäurelösung (Königs, *B.* 27, 1501). Bei der Oxydation von Chinin mit CrO_3 (Königs, *B.* 28, 1989). — Nädelchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 222°. Beim Erhitzen mit $HgCl_2$ + verd. HCl auf 250° entsteht 3-Methyl-2-Aethylpyridin. Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht Cincholoiponsäure. Mit Bromwasser entsteht bromwasserstoffsaures Brommerochinen.

Brommerochinen $C_9H_{14}BrNO_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Merochinen und kaltem Bromwasser (Königs, *B.* 28, 1988). — $C_9H_{14}BrNO_2.HBr$. Trimetrische Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 248—250° unter Zersetzung. Geht, bei längerem Kochen mit Wasser, in bromwasserstoffsaures Oxymerochinen über.

Nitrosomerochinen $C_9H_{14}(NO)NO_2$. Schmilzt gegen 67° (Königs). — $Ca(C_9H_{13}N_2O_3)_2 + 2H_2O$.

Oxymerochinen $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 24stündigem Kochen von (1 Thl.) bromwasserstoffsaurem Brommerochinen mit (70 Thln.) Wasser (Königs, *B.* 28, 1989). Man zerlegt das Hydrobromid durch Ag_2CO_3. — Krystalle (aus Holzgeist + Aether). Schmilzt gegen 254°, unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, kaum in Aether. Wird von CrO_3 (+ Schwefelsäure) schwer, von NaBrO kaum angegriffen. — $C_9H_{15}NO_3.HCl$. Nädelchen (aus Holzgeist + Aether). Schmilzt gegen 208—210°. — $(C_9H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, glänzende Kryställchen. Schmilzt, gegen 240°, unter Zersetzung. — Das Goldchloriddoppelsalz schmilzt gegen 181° unter Zersetzung.

Das **Goldchlorid des Acetylderivats** schmilzt bei 214° unter Gasentwicklung (Königs).

Apochinin $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$. *B.* Entsteht, neben Methylchlorid, Hydrochlorapochinin u. A., bei 6—10stündigem Erhitzen von je 2 g salzsaurem Chinin mit 10 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140—150° (Hesse, *A.* 205, 323; Lippmann, Fleissner, *M.* 16, 35). Aus Cupreïn $C_{19}H_{22}N_2O_2$ und Salzsäure bei 140° (Hesse, *A.* 230, 65). Das Hydrojodid entsteht bei 24stündigem Erhitzen von (20 g) reinem Chinin mit (110 ccm) HJ (spec. Gew. = 1,3) auf 145° (Lippmann, Fleissner). — Nadeln (aus Aether). Schmilzt bei 210° unter Braunfärbung (L., Fl.). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, zerfließt in Alkohol, etwas löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem. Ausnehmend leicht löslich in Kalilauge; fällbar aus der Lösung durch NH_4Cl. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel braunroth gefärbt. Giebt nicht die Chininreaktion mit Chlorkalk und NH_3. Wird durch $CHCl_3$ und Kalilauge roth gefärbt. Schmeckt bitter. Für die Lösung des wasserfreien Alkaloids (p = 2) in Alkohol von 97% ist $[\alpha]_D = -178,1°$. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) ist, bei c = 0,7877, $[\alpha]_D = -217,1$ (Mauthner, *B.* 28, 1972). Reagirt alkalisch; die Salze sind meist amorph. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 115°). Hellgelbes Krystallpulver. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HJ + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2(C_2H_2O_4)_3$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in Alkohol (L., Fl.).

Aethyläther $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_{19}H_{21}N_2O.OC_2H_5$. *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen auf 100° von (5 g) Apochinin mit (1 Mol.) Chloräthyl und (1 Mol.) Natriumäthylat (Lippmann, Fleissner, *M.* 16, 43). — Krystallkörner (aus Aether). Schmelzp.: 182°. — $C_{21}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — Das Sulfat ist sehr leicht löslich in Wasser.

Diacetylapochinin $C_{23}H_{26}N_2O_4 = C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$. *D.* Aus Apochinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (Hesse). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; sehr wenig in Wasser, leicht in verdünnten Säuren. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt blau. Giebt, mit Chlorwasser und Ammoniak, die Chininreaktion. Linksdrehend; bei 15° und p = 2 ist für die Lösung in Alkohol (von 97%) $[\alpha]_D = -61,8°$. — $C_{23}H_{26}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Hydrochlorapochinin $C_{19}H_{23}ClN_2O_2$. *B.* Bei 6—10stündigem Erhitzen von Chinin (ZORN, *J. pr.* [2] 8, 284) oder Apochinin (HESSE, *A.* 205, 341) mit bei —17° gesättigter Salzsäure auf 140—150°. Der Röhreninhalt wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und das auskrystallisirte salzsaure Hydrochlorapochinin durch NH_3 zerlegt. — Flockiger Niederschlag. Schmelzp.: 160° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, sehr wenig in Alkalien. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Chlorwasser und Ammoniak eine gelbe Färbung. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Reagirt alkalisch. Linksdrehend; für eine Lösung der (wasserfreien) Base (p = 2) in Alkohol (von 97%) ist bei 15° $[\alpha]_D = -149{,}1°$ (H.). — $C_{19}H_{23}ClN_2O_2.2HCl + 3H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in verdünnter Salzsäure. Verliert, beim Trocknen im Vakuum, $2H_2O$. Silberlösung schlägt aus dem Salze nur 2 Atome Chlor nieder. — $C_{19}H_{23}ClN_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird.

Diacetylhydrochlorapochinin $C_{23}H_{27}ClN_2O_4 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)_2ClN_2O_2$. *D.* Aus Hydrochlorapochinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und verdünnten Säuren, schwer in Aether. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich gut in Alkalien. Linksdrehend. Wird von alkoholischem Kali leicht gespalten in Essigsäure und Hydrochlorapochinin. — $C_{23}H_{27}ClN_2O_4.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Hydrobromapochinin $C_{19}H_{23}BrN_2O_2$. *B.* Man sättigt ein Gemisch aus 1 Thl. Chininhydrat und 3 Thln. H_2O bei 0° mit HBr und erhitzt dann 1 Stunde lang, im Rohr, auf 100° (JUST, *M.* 6, 751). Das ausgeschiedene Salz wird aus kaltem Wasser umkrystallisirt und dann durch Soda zerlegt. — Pulver. Schmelzp.: 209—210°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. — $(C_{19}H_{23}BrN_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Blassröthlichgelbes Pulver. — $C_{19}H_{23}BrN_2O_2.HBr + H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Hydrojodapochinin $C_{19}H_{23}JN_2O_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von Hydrojodapochininhydrojodid mit HJ (bei 0° gesättigt) (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 12, 330). Man zerlegt das gefällte Salz durch NH_3. — Krystalle. Schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Isoapochinin (Schmelzp.: 176°). — $C_{19}H_{23}JN_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Brauner, krystallinischer Niederschlag. — $C_{19}H_{23}JN_2O_2.2HJ$. Schmilzt, bei 237°, unter Zersetzung.

Dihydrojodapochinin $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei 3stündigem Erhitzen von Chinin mit (12 Thln.) HJ (spec. Gew. = 1,96) (SCHUBERT, SKRAUP, *M.* 12, 684). — Undeutliches Krystallpulver. Löslich in Kalilauge. — $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2.HJ$. Schmelzpunkt: 236—238°.

Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 4H_2O$. *B.* Entsteht, neben Ameisensäure, bei der Oxydation von Chinin mit $KMnO_4$ (KERNER, *Z.* 1869, 593; SKRAUP, *A.* 199, 348). $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 4O = CH_2O_2 + C_{19}H_{22}N_2O_4$. — *D.* Je 5 g bei 100° getrockneten Chininsulfates werden in 13 ccm einer 10procentigen Schwefelsäure bei 60—70° gelöst und die auf 0° abgekühlte Lösung tropfenweise mit 138 ccm einer 4procentigen Chamäleonlösung versetzt (SKRAUP). Man fügt das gleiche Volumen Alkohol hinzu und kocht 5 Minuten lang. Man filtrirt heiſs und dampft das Filtrat auf die Hälfte seines Volumens ein. Das beim Erkalten ausgeschiedene Chitenin krystallisirt man zweimal aus Alkohol von 50% um (BUCHER, *M.* 14, 598). — Prismen. Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann, bei raschem Erhitzen, unter Zersetzung, bei 286° (SK., *M.* 10, 40). Unlöslich in Aether, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in verdünnten Säuren und Kalilauge, schwerer in NH_3. Die alkoholische und schwefelsaure Lösung fluoresciren blau. Geschmacklos. Linksdrehend; in Alkohol (spec. Gew. = 0,958) und für p = 0,1093 ist $[\alpha]_D = -142{,}7°$. Giebt, mit Chlorwasser und NH_3, die Chininreaktion. Liefert ein Monoacetylderivat. Essigsäureanhydrid erzeugt ein Triacetylderivat. Beim Kochen mit HJ entsteht Chitenol $C_{18}H_{20}N_2O_4$. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Schwache Base; verbindet sich auch mit Metalloxyden.

Isomer mit Chitenidin S. 826).

$C_{19}H_{22}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe, rhombische Blättchen; sehr schwer löslich in Wasser (S.). — $C_{19}H_{22}N_2O_4.2HBr + 1\text{-}1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{19}H_{22}N_2O_4)_3.2H_2SO_4 + 15H_2O$. Prismen (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol (S.). — $Ag.C_{19}H_{21}N_2O_4$. Wird durch Fällen einer schwach alkoholischen Chiteninlösung mit (4 Mol.) Silbernitrat und (4 Mol.) NH_3 in feinen Fäden erhalten (S.).

Aethyläther $C_{21}H_{26}N_2O_4 = C_{19}H_{21}N_2O_4.C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in ein gekühltes Gemisch aus Chitenin und absolutem Alkohol

(BUCHER, *M.* 14, 601). — Nadeln (aus wasserhaltigem Aether). Schmelzp.: 198°. Unlöslich in Wasser.

Jodäthyl des Aethyläthers $C_{21}H_{26}N_2O_4.C_2H_5J$. Feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (BUCHER).

Acetylderivat $C_{21}H_{24}N_2O_5 = C_{19}H_{21}N_2O_4(C_2H_3O)$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Chitenin und Acetylchlorid (SKAUP, *M.* 10, 41). — Das freie Acetylderivat ist amorph, unlöslich in Kalilauge. — $(C_{21}H_{24}N_2O_5.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser.

Triacetylchitenin $C_{25}H_{28}N_2O_7 = C_{19}H_{19}N_2O_4(C_2H_3O)_3$. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$stündigem Erhitzen auf 100° von Chitenin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BUCHER, *M.* 14, 600). — Gummiartig. — $C_{25}H_{28}N_2O_7.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Krystallinischer, gelber Niederschlag.

Benzoylchitenin $C_{26}H_{26}N_2O_5 = C_{19}H_{21}N_2O_4.C_7H_5O$. Amorph. Schmelzp.: 85° (BUCHER, *M.* 14, 598). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $C_{26}H_{26}N_2O_5.2HCl.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag.

Chitenol $C_{18}H_{20}N_2O_4 + H_2O$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von 5 g Chitenin mit 50 g HJ (spec. Gew. = 1,7) (BUCHER, *M.* 14, 603). Man verjagt die Säure, verrührt den Rückstand mit heifsem Wasser und fügt $NaHSO_3$ hinzu. Beim Erkalten scheidet sich Chitenolsulfat aus, das man, in wässriger Lösung, durch Soda zersetzt. — Feine Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 270°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — $C_{18}H_{20}N_2O_4.2HCl + H_2O$. Tafeln. — $(C_{18}H_{20}N_2O_4.2HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen. — $C_{18}H_{20}N_2O_4.H_2SO_4 + H_2O$. Blättchen. Löst sich in etwa 330 Thln. siedenden Wassers.

Chininsäure $C_{11}H_9NO_3$. *B.* Bei der Oxydation von Chinin mit CrO_3 und verd. H_2SO_4 (SKAUP, *B.* 12, 1106). Ebenso aus Chitenidin (WÜRSTL, *M.* 10, 68). — Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 280°. — $Ag.C_{11}H_8NO_3$. Sehr schwer löslich.

Base $C_{10}H_9NO$. *B.* Bei der Einwirkung von Kali auf Chinin (BUTLEROW, WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 11, 322). — Dickflüssig. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 280°. Wenig löslich in Wasser. Die Lösung der Base und ihrer Salze fluoresciren blau. — $(C_{10}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus heifsem Wasser). — Das in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Dioxalat ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich; — das Pikrat ist sehr schwer löslich.

Nichin $C_{19}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$. Entsteht, neben Chinin und Pseudochinin, bei einstündigem Kochen von (1 Thl.) Hydrojodchinindihydrojodid mit (1,5 Thln.) KOH, (7 Thln.) Alkohol und (7 Thln.) Wasser (SKRAUP, *M.* 14, 431). Man dampft die Lösung auf die Hälfte ihres Vol. ein, kocht das ausgeschiedene Harz wiederholt mit Wasser aus, löst es dann (1 Thl.) in (7 Thln.) heifsem Alkohol (von 95 %) und fügt zur Lösung (3/4 Thle.) Oxalsäure. Es scheidet sich zunächst wesentlich Nichinbioxalat aus. Die Mutterlauge wird auf die Hälfte eingedampft; beim Stehen krystallisirt Pseudochininbioxalat heraus. In der Mutterlauge findet sich das Chininsalz. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 102°. Die wasserfreie Base schmilzt bei 146° (SK.); 130—132° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 14, 556). Für eine Lösung von 1 g in 100 ccm Alkohol (von 98 %) ist bei l = 2 dm $[\alpha]_D = -129{,}021°$. **Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol u. s. w.** Giebt, mit Chlorwasser + NH_3, die Chininreaktion. Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit $NaNO_2$ entsteht Nitrosonichinnitrat $C_{19}H_{23}(NO)N_2O_2.HNO_3$ (Schmelzp.: 172°). Konz. HJ erzeugt zunächst Hydrojodnichindihydrojodid $C_{19}H_{25}JN_2O_2.2HJ$, dann eine Base $C_{18}H_{22}N_2O_2$. Beim Behandeln mit 1 Mol. C_2H_5J in der Kälte entsteht das Hydrojodid $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2.HJ$; überschüssiges C_2H_5J erzeugt, in der Wärme, das Jodäthylat $C_{19}H_{24}N_2O_2.2C_2H_5J$. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.2HCl$. Prismen. Schmilzt, unter Bräunung, bei 236—237°. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2.HJ$. *B.* Aus Nichin mit 1 Mol. C_2H_5J und Alkohol, in der Kälte (SKR.). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.2HJ$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 221—222°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Säulen oder Nadeln. Unlöslich in absol. Alkohol. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 10H_2O$. Nadeln. — **Bioxalat** $C_{19}H_{24}N_2O_2.2C_2H_2O_4$. Nadeln. Schmelzp.: 194°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol.

Dijodäthylat $C_{19}H_{24}N_2O_2.2C_2H_5J + 2H_2O$. *B.* Bei $\frac{1}{2}$stündigem Kochen von Nichin mit C_2H_5J und Alkohol (SKRAUP). — Gelbe Säulen. Schmilzt, unter Bräunung, bei 137°.

Hydrojodnichin $C_{19}H_{25}JN_2O_2 + xH_2O$. *B.* Bei $2\frac{1}{2}$stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Nichin mit 5 Thln. HJ (spec. Gew. = 1,7) (SKRAUP, *M.* 14, 440). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 60°. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 165—170°.

— $C_{19}H_{25}JN_2O_2.2HJ$. Krystalle (aus Alkohol von 50 %). Schmilzt, unter Schäumen, bei 227°. Unlöslich in Alkalien. Alkoholisches Kali erzeugt Nichin und Isonichin.

Base $C_{18}H_{22}N_2O_2$. *B.* Das Trihydrojodid entsteht bei eintägigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Nichin mit 10 Thln. HJ (spec. Gew. = 1,90) (SKRAUP, *M.* 14, 441). — Flocken. Leicht löslich in Kalilauge. — $C_{18}H_{22}N_2O_2.3HJ$. Gelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 219 bis 220°. Löslich in Kalilauge.

Isonichin $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *B.* Entsteht, neben Nichin, beim Behandeln von Hydrojodnichindihydrojodid mit alkoholischem Kali (SKRAUP, *M.* 14, 441). Man trennt die beiden Basen durch Oxalsäure. — Schuppen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 208—209°. Unlöslich in Aether. Die Lösung in verd. H_2SO_4 fluorescirt intensiv blau. Giebt (mit Chlorwasser und NH_3) die Chininreaktion. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Orangerothe, mikroskopische Prismen.

Pseudochinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$. *B.* Siehe Nichin (SKRAUP, *M.* 14, 446). — Prismen. Schmelzp.: 190—191°. Für eine Lösung von 1 g in 100 ccm Alkohol (von 98 Vol.%) ist bei l = 2 dm $[\alpha]_D = -164,44°$. 100 Thle. Alkohol (vom spec. Gew. = 0,9461 bei 22°/4°) lösen 0,735 Thle. Base. Schwer löslich in Aether. Liefert mit konc. HJ Hydrojodchinindihydrojodid $C_{20}H_{25}JN_2O_2.2HJ$ (?). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange Prismen. Schmilzt, unter geringer Zersetzung, bei 256—257°. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.HNO_3 + 3H_2O$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 175—177°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.HNO_3 + H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 130°. Krystallisirt auch wasserfrei, in Prismen, und schmilzt dann bei 220°. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Isochinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Hydrojodchinindihydrojodid (1 Thl.) mit (1 Thl.) KOH, gelöst in Akohol (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 12, 332). — Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 185° (L., F., *M.* 14, 554). Für die Lösung von 0,96 (wasserfreies) Isochinin in 100 ccm Alkohol (von 97 %) ist bei 27° $[\alpha]_D = -186,8°$. Schwer löslich in absolutem Aether, zerfließt in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 die Chininreaktion. Die verd. Lösungen der Salze fluoresciren blau. — Das Chromat ist ölig. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl$. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 110°). Hellgelber Niederschlag. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.AgNO_3$. Feine Nädelchen. — $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 10H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Unterschied von Chinin).

Chinäthylin $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_{19}H_{21}N_2O.OC_2H_5$ (bei 120°). *B.* Aus Cupreïn, Natriumäthylat und Aethylnitrat bei 100° (GRIMAUX, ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 308). — Amorph. Schmelzpunkt: 160°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. $[\alpha]_D = -169° 4'$. Liefert ein Hydrat. — $(C_{21}H_{26}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Blätter; Schmelzp.: 224—225°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 397 Thln. Wasser. Für die Lösung in verd. HCl ist $[\alpha]_D = -233,2°$. — $C_{21}H_{26}N_2O_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Prismen. Löslich bei 19° in 51 Thln. Wasser.

Chinopropylin $C_{22}H_{28}N_2O_2 = C_{19}H_{21}N_2O.O.CH_2.CH_2.CH_3$. *B.* Aus Cupreïn, Propylnitrat und Natrium, gelöst in Propylalkohol (GRIMAUX, ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 310) — Pulver. Schmilzt, nach dem Entwässern im Vakuum, bei 164°. — $(C_{22}H_{28}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 223—224°. Löslich bei 13° in 454 Thln. Wasser. Für das getrocknete Salz ist $[\alpha]_D = 229,5°$.

Chinoisopropylin $C_{22}H_{28}N_2O_2 = C_{19}H_{21}N_2O.O.CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cupreïn, Isopropylnitrat und Natrium, gelöst in Isopropylalkohol (GRIMAUX, ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 311). — Schmelzp.: 154°. — $(C_{22}H_{28}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln oder Warzen. Löslich bei 10° in 367 Thln. Wasser. Für das entwässerte Salz ist $[\alpha]_D = 229,2°$.

Chinisoamylin $C_{24}H_{32}N_2O_2 = C_{19}H_{21}N_2O.O.C_5H_{11}$. *B.* Analog dem Chinäthylin (GRIMAUX, ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 311). — Amorph. Schmelzp.: 166,5—167°. — $(C_{24}H_{32}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln. Löslich bei 11,5° in 4170 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2. **Cupreïn** $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O = C_{19}H_{20}N_2(OH)_2 + 2H_2O$. *V.* In der Rinde von China cuprea (von Remijia pedunculata — Prov. Santander) (PAUL, COWNLEY, *Pharm. J. Transact.* [3] 15, 221; HESSE, *A.* 230, 57). — *D.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Chinin, löst das erhaltene Sulfat in verdünnter H_2SO_4, übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die alkalische Lösung neutralisirt man mit H_2SO_4, zerlegt das auskrystallisirte Sulfat mit NH_3 und behandelt die freie Base sofort mit warmem Aether. Beim Erkalten der Aetherlösung krystallisirt Cupreïn, das man bei 100° trocknet, mit $CHCl_3$ wäscht und hierauf aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE; GRIMAUX, ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 305). Man löst (1 Thl.) des basischen Sulfats in (10 Thln.) Wasser, unter Zusatz von etwas HCl, fällt mit der theoretischen Menge Chlorbaryum und trägt das Filtrat

vom $BaSO_4$ portionenweise in stark verd. Ammoniak ein. Den abgesogenen Niederschlag wäscht man sofort mit kaltem Wasser und digerirt ihn dann mit Alkohol (von 70 %) (OUDEMANS, *R.* 8, 147). — Koncentrisch gruppirte Prismen, die $2H_2O$ enthalten (aus Aether). Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 198°. Die, aus der Lösung mit starkem Alkohol, mit Wasser gefällte Base enthält $^1/_3$ Mol. H_2O, das bei 100—130° weggeht (OU.). Linksdrehend; für die Lösung von 0,2354 g in 19 ccm absol. Alkohols bei 17° ist $[\alpha]_D = -175,5°$ (OU.). Einfluss der Alkalien auf das Drehungsvermögen: OUDEMANS, *R.* 9, 176. Sehr schwer löslich in Aether und $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol, leichter in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid dunkelrothbraun gefärbt und durch Chlor und Ammoniak intensiv dunkelgrün. Die Lösung in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Wird aus sauren Lösungen durch Alkalien gefällt; der Niederschlag löst sich leicht in Natron, schwerer in Ammoniak. Wird der ammoniakalischen Lösung durch Aether entzogen, nicht aber der Lösung in Natron. Wird, durch Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140°, völlig in Apochinin umgewandelt. Beim Erhitzen mit CH_3J und CH_3ONa entsteht Chinindijodmethylat. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Die neutralen Salze sind gelb, die sauren farblos.

Salze: HESSE. — Salze und optisches Verhalten derselben: OUDEMANS, *R.* 8, 153; 9, 171. — $Na.C_{19}H_{21}N_2O_2 + 8H_2O$ und $+ 5H_2O$. Schuppen. Wird durch CO_2 zerlegt. — $K.C_{19}H_{21}N_2O_2 + 8H_2O$. Tafeln oder Nadeln. — $Cp = C_{19}H_{22}N_2O_2$. — $Cp.HCl + H_2O$. Kleine Nadeln. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 53,5 Thln. Wasser von 16°. — $Cp.2HCl$. Kurze Prismen. Krystallisirt unterhalb 15° mit $2H_2O$ in trimetrischen Krystallen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 6,11 Thln. Wasser von 16°. — $(Cp.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $Cp.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Kleine, orangefarbene Nadeln. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser. — $Cp.HClO_3$. Feine Nadeln. 1 Thl. löst sich in 48 Thln. Wasser von 14°. — $Cp.HClO_4 + 1^1/_2H_2O$. — $Cp.2HClO_4 + 2H_2O$. — $Cp.HBr + H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 122,2 Thln. Wasser von 16°. — $Cp.2HBr$. Nadeln. Krystallisirt auch mit $2H_2O$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 12,52 Thln. Wasser von 16°. — $Cp.HJ$. 1 Thl. löst sich in 106,6 Thln. Wasser von 16°. — $Cp.2HJ$. Krystallisirt mit 1 und mit $2H_2O$ in Warzen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 15 Thln. Wasser von 16°. — $Cp.HNO_3 + 2H_2O$. Dünne Nadeln. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 86 Thln. Wasser von 16°. — $Cp.2HNO_3 + H_2O$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in etwa 12,2 Thln. Wasser von 17°. — $Cp_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 813 Thln. Wasser von 17° und in 209 Thln. Wasser von 100°; unlöslich in Na_2SO_4. — $Cp.H_2SO_4 + H_2O$ (H.). Hält $2H_2O$ (OU.). Prismen. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 73,4 Thln. Wasser von 17°. — $Cp.2H_2SO_4 + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt, durch heifses Wasser, in H_2SO_4 und $Cp.H_2SO_4$. — Formiat $Cp.CH_2O_2$. Dünne Nadeln. 1 Thl. löst sich in 110 Thln. Wasser von 16°. — Acetat $Cp.C_2H_4O_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 85 Thln. Wasser von 17° und in 17 Thln. Wasser von 100°. — Oxalat $Cp_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 407 Thln. Wasser von 18°. — Tartrat $Cp_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 571 Thln. Wasser von 16°. — Bitartrat $Cp.2C_4H_6O_6 + H_2O$. Krystalle.

Jodmethylat $C_{19}H_{22}N_2O_2.CH_3J$. *B.* Durch Stehen von Cupreïn mit CH_3J und Alkohol (HESSE, *A.* 230, 66). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Sehr leicht löslich in Säuren und Alkalien. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge. — Das freie Methylcupreïn, aus dem Sulfat mit Baryt ausgeschieden, ist gelb, amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.CH_3Cl$. Kleine Nadeln. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv dunkelbraunroth gefärbt, durch wenig Chlor und überschüssiges NH_3 intensiv dunkelgrün. — $(C_{19}H_{22}N_2O_2.CH_3Cl) + HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbiger, krystallinischer Niederschlag. — $(C_{19}H_{22}N_2O_2.CH_3)_2.SO_4$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Dijodmethylat $C_{19}H_{22}N_2O_2.(CH_3J)_2 + 5H_2O$. Glänzende, rothgelbe Blätter (HESSE, *A.* 230, 69). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Alkalien und Säuren. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ in Prismen (H., *A.* 266, 243). Schmilzt gegen 230° unter Zersetzung. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2CH_3Cl.PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag.

Diacetylcupreïn $C_{23}H_{26}N_2O_4 = C_{19}H_{20}N_2O_2(C_2H_3O)_2$. *B.* Aus Cupreïn und Essigsäureanhydrid bei 85° (HESSE, *A.* 230, 63). — Sechsseitige Tafeln (aus Aether). Schmelzpunkt: 88°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Leicht löslich in verdünnten Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt; mit Chlor und NH_3 entsteht aber eine intensiv

dunkelgrüne Färbung. Wird durch Alkalien leicht gespalten. — $C_{23}H_{26}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Cupreïn-Chinin $C_{19}H_{22}N_2O + C_{20}H_{24}N_2O_2 + 4H_2O$. *B.* Man löst äquivalente Mengen Chinin und Cupreïn in verdünnter H_2SO_4, fällt mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Aether um (HOWARD, HODGKIN, *Soc.* 41, 61; HESSE, *A.* 225, 98; 226, 242; 230, 72). — Krystallisirt aus wasserhaltigem Aether in Nadeln oder in platten, trimetrischen Prismen. Wird bei 125° wasserfrei und schmilzt dann bei 177°. Löst sich in Aether etwas schwerer als Chinin, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol, schwieriger in Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter und reagirt stark basisch. Linksdrehend; für die Lösung des salzsauren Salzes ist $[\alpha]_D = -235,6$ (HESSE). Die Lösung in überschüssiger, verdünnter H_2SO_4 fluorescirt blau; Zusatz von NaCl hebt die Fluorescenz auf.

Salze: HESSE, *A.* 225, 102. — Das primäre Hydrochlorid ist amorph, das sekundäre krystallisirt in Prismen. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HCl + C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl + 2PtCl_4 + 2H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in kleine, orangerothe Prismen umsetzt. — $(C_{19}H_{22}N_2O_2.C_{20}H_{24}N_2O_2).H_2SO_4 + 6H_2O$. Kurze, sechsseitige Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$ und Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol. Löslich in 30 Thln. kochendem Wasser. — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O_2.C_{20}H_{24}N_2O_2).C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

3. **Conchinin, Chinidin** $C_{20}H_{24}N_2O_2 = OH.C_{20}H_{23}N_2O$ (HESSE, *A.* 146; 357; 166, 232). *V.* In den echten Chinarinden (VAN HEIJNINGEN, *A.* 72, 302; PASTEUR, *J.* 1853, 472), namentlich in Cinchona pitayensis, auch in C. amygdalifolia, C. ovata. Eine auf Java kultivirte C. Calisaya enthielt 3,18% Conchinin (HESSE, *A.* 174, 338). — *D.* Das Conchinin findet sich in den letzten Mutterlaugen von der Darstellung des Chininsulfates. Werden diese Laugen mit Natron versetzt, so fällt „Chinidin" nieder, das man mit Aether behandelt. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit NH_3 genau neutralisirt und mit Seignettesalz ausgefällt. Das Filtrat von diesem Niederschlage verdünnt man mit Wasser und fällt durch KJ Jodwasserstoffconchinin (HESSE, *A.* 146, 358; vgl. DE VRIJ, HESSE, *A.* 166, 236). — Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. Alkohol (MYLIUS, *B.* 19, 1773) in verwitternden Prismen; aus Aether, mit 1/3 Mol. $(C_2H_5)_2O$, in trimetrischen Tafeln (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 67), und aus kochendem Wasser in zarten Blättchen mit $1/2 H_2O$ (HESSE, *B.* 10, 2154). Krystallisirt, aus Benzol, meist in wasserfreien Nadeln (HESSE, *B.* 15, 3010); krystallisirt auch mit 1/3 Mol. C_6H_6, in trimetrischen Tafeln (WYRUBOW). Krystallisirt, aus Aceton, mit 1 Mol. Aceton, in trimetrischen Prismen. Das getrocknete Conchinin schmilzt bei 171,5° (kor.) (LENZ, *Fr.* 27, 571). 1 Thl. Conchinin löst sich bei 15° in 2000 Thln. Wasser, bei 10° in 35 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,729); bei 20° in 22 Thln. Aether und in 26 Thln. Alkohol (von 80%) (H.); wenig löslich in CS_2, $CHCl_3$ und Ligroïn. Rechtsdrehend; für die Lösung von getrocknetem Conchinin in 1 Vol. Alkohol (von 97%) und 2 Vol. $CHCl_3$, bei $p = 1,06$ und $t = 17°$, ist $[\alpha]_D = -274,7°$ (LENZ; vgl. HESSE, *A.* 174, 232; 182, 139; OUDEMANS, *A.* 182, 48). Die Lösungen in verdünnter Schwefelsäure fluoresciren blau. Eine Lösung von Conchininsulfat in $CHCl_3$ fluorescirt, nach langem Stehen, grün (HESSE, *B.* 12, 425). Giebt, mit Chlor und NH_3, die Chininreaktion. Wandelt sich, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° oder mit Glycerin auf 180°, in Chinicin um. Geht, durch Auflösen in Vitriolöl, in Isoconchinin über. Liefert, beim Erhitzen mit starker Salzsäure, erst Apoconchinin und dann Hydrochlorapoconchinin. Mit konc. HJ entstehen Dihydrojodconchininhydrojodid und Dihydrojodapoconchininhydrojodid. Bei der Reduktion mit Natrium (und Fuselöl) entsteht Tetrahydrochinidin. Verhält sich gegen Chromsäure wie Chinin. Mit $KMnO_4$ entsteht, in angesäuerter Lösung, Chitenidin $C_{19}H_{22}N_2O_4$. Liefert, mit PCl_5, Conchininchlorid $C_{20}H_{23}N_2OCl$. Verbindet sich leicht mit Alkoholen. Verbindet sich nicht mit Phenol (HESSE, *A.* 182, 163). — Conchininsulfat wirkt ebenso fiebertreibend wie Chinin, ohne gleichzeitig, wie dieses, narkotische Wirkungen hervorzurufen (MACCHIAVELLI, *J.* 1875, 772).

Verbindungen mit Benzol: WOOD, BARRET, *J.* 1883, 1347.

Salze: HESSE, *A.* 146, 362; STENHOUSE, *A.* 129, 15. — Drehungsvermögen der Salze: OUDEMANS, *A.* 182, 53. Co = $C_{20}H_{24}N_2O_2$.

Co.HCl + H_2O. Lange, asbestartige Prismen; leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, löslich in 62,5 Thln. Wasser bei 10°. Drehungsvermögen für die Lösung in Alkohol (von 97%): $[\alpha]_D = 2,212-2,562 . p$ (HESSE, *A.* 176, 225). — Co.2HCl + H_2O. Prismen; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, Salzsäure und Chloroform (HESSE, *A.* 174, 341). In wässriger Lösung und für $p = 2$ ist $[\alpha]_D = 250,33°$ (HESSE, *A.* 176, 225; vgl. *A.* 182, 142). — Co.2HCl.$ZnCl_2$. Krystallkörner; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure (ST.). Geht, bei wiederholtem Umkrystallisiren, über in $(Co.HCl)_2$

$ZnCl_2$ — hexagonale Tafeln und Prismen. — $(Co.2HCl)_2.HgCl_2$. Blättchen (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol (St.). — $Co.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Eigelber Niederschlag, fast unlöslich in Wasser; scheidet sich, aus der Lösung in kochender, verdünnter Salzsäure, krystallinisch aus. — $(Co.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Orangefarbene, glänzende Nadeln (Hesse, *A.* 207, 309). — $Co.2HCl.AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag; schmilzt bei 115° (St.). — $Co.HBr + H_2O$. Orthorhombische Prismen (Wyrubow, *A. ch.* [7] 1, 42); krystallisirt (aus absol. Alkohol), mit $^1/_2$ Mol. C_2H_6O, in orthorhombischen Prismen (W.). Löslich in 200 Thln. Wasser von 14° (de Vrij, *J.* 1857, 504). — Co.HJ. Krystallpulver; scheidet sich, aus verdünnten Lösungen, in Blättern ab. Löslich bei 15° in 1250 Thln. Wasser (de Vrij), bei 10° in 1270 Thln. (H.). — $Co.2HJ + 3H_2O$. Grofse, goldglänzende Prismen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol (H.); bei 15° in 90 Thln. Wasser (de Vrij). — $Co.HNO_3$. Kurze, dicke Prismen. Löslich in 85 Thln. Wasser bei 15° (H.). — $Co.AgNO_3$. Kleine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser (St.).

$Co_2.H_2S_2O_8 + 2H_2O$. Kurze, glasglänzende, Prismen. Löslich in 415 Thln. Wasser bei 10° (H.). — $Co_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen; leicht löslich in Alkohol, kaum in Aether; löslich bei 10° in 108 Thln. Wasser (H.); löslich in 98—100 Thln. Wasser von 15° (Kerner, *F.* 1, 153); sehr leicht in $CHCl_3$ (Hesse, *A.* 176, 227). Drehungsvermögen in Chloroform bei p = 3, $[\alpha]_D = 184{,}17°$ (Hesse; vgl. *A.* 182, 141). — Prüfung auf Reinheit (Hesse, *A.* 176, 322 u. 325; *B.* 11, 1164). $^1/_2$ g Conchininsulfat wird in 10 ccm Wasser bei 60° gelöst und zur Lösung $^1/_2$ g KJ gefügt. Nach 1 Stunde filtrirt man und giebt zum Filtrat NH_3. Bei Abwesenheit von Beimengungen bleibt das Filtrat klar. — 1 g des Sulfates muss sich in 7 ccm eines Gemisches von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97 %) klar lösen. — $Co.H_2SO_4 + 4H_2O$. Lange, asbestartige Nadeln; löslich in 8,7 Thln. Wasser bei 10° (H.). — $Co_2.H_2SO_4.2HJ.J_4$. Lange, granatrothe Nadeln (Jörgensen, *J. pr.* [2] 14, 356; vgl. Herapath, *J.* 1858, 366). — $Co.3H_2SO_4.2HJ.J_8$. Olivenbraune, rhombische Blätter oder kleine, abgeplattete Prismen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Weingeist (Jörgensen). — $Co_2.H_2SeO_4.2HJ.J_4$. Rothbraune, rhombische Prismen. Schwer löslich in heifsem Alkohol (Jörgensen, *J. pr.* [2] 15, 67). — $Co_4\,4H_2SeO_4.3HJ.J_{10}$ (Jörgensen). — $Co_2.H_2CrO_4 + 6H_2O$. Grofse, gelbe Tafeln (Hesse, *A.* 243, 144). — $Co.H_3PO_4$. Kurze, vierseitige Prismen. Ziemlich schwer löslich in Weingeist; löslich in 131 Thln. Wasser von 10° (H.).

Oxalat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. Sehr kleine Krystalle (St.). Löslich in 151 Thln. Wasser bei 15° (Hesse, *A.* 176, 227). Rechtsdrehend; in einer Lösung von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97 %) ist für p = 2 $[\alpha]_D = 184{,}75°$ (Hesse). — Succinat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_4H_6O_4 + 2H_2O$. Sehr feine Prismen. Löslich in 41,5 Thln. Wasser bei 10°. Leicht löslich in Alkohol (H.). — Tartrat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6 + H_2O$. Seideglänzende Prismen; löslich in 38,8 Thln. Wasser bei 15° (Hesse). — Ditartrat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Kurze Prismen; löslich in 400 Thln. Wasser bei 10° (H.). — Weinsaures Antimonoxydconchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_4H_5(SbO)O_6 + 4H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln (St.). Löslich in 540 Thln. Wasser bei 10° (H.).

Benzoat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_6O_2 + H_2O$. Grofse Krystalle (aus Alkohol) (Forst, Böhringer, *B.* 15, 1658).

Phenyl-$\alpha\beta$-dibrompropionsaures Conchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_9H_8Br_2O_2$. Krystalle. Schmelzp.: 110° (Hirsch, *B.* 27, 888). Schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol und Benzol.

Alkoholate. Conchinin verbindet sich leicht mit Alkoholen. Die gebildeten Verbindungen krystallisiren im rhombischen System und verlieren die Alkohole bei 126° oder durch Zusatz von Wasser (Mylius, *B.* 19, 1774). — Methylalkoholat $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_4O$. — Aethylalkoholat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_6O$. — Propylalkoholat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_3H_8O$. — Allylalkoholat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_3H_6O$. — Aethylenglykolat $2C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_6O_2$. Tafeln.

Verbindungen von Chinin mit Conchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2^1/_2 H_2O$ und $+ 3H_2O$; aus Benzol krystallisirt die Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O + C_6H_6$ (Wood, Barret, *J.* 1883, 1347; Hesse, *A.* 243, 146).

Dihydrojodidconchinin $C_{20}H_{26}J_2N_2O_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht, wenn man wasserfreies Conchinin mit (10 Thln.) HJ (spec. Gew. = 1,96) gelinde erwärmt, rasch abfiltrirt und dann 2 Tage lang im Dunkeln stehen lässt (Schubert, Skraup, *M.* 12, 669). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 218—220°. Sehr schwer löslich in Alkohol. $AgNO_3$ scheidet eine Base $C_{20}H_{24}N_2O_2$ ab. — $C_{20}H_{26}J_2N_2O_2.HCl$. Schwefelgelbe Krystallkörner. Schwer löslich in verd. Alkohol. — $C_{20}H_{26}J_2N_2O_2.HJ$. Grofse, gelbe Tafeln. Schmelzp.: 230°. Unlöslich in Kalilauge. — Oxalat $(C_{20}H_{26}J_2N_2O_2)_2.C_2H_2O_4$. Gelbe, mikroskopische Nädelchen.

Base $C_{20}H_{24}N_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von Dihydrojodconchinin mit (2 Mol.) $AgNO_3$ (SCHUBERT, SKRAUP, *M.* 12, 675). — Schmelzp.: 78—79°. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$.

Hydrojodconchinin $C_{20}H_{25}JN_2O_2$. *B.* Aus Dihydrojodconchininhydrojodid mit sehr verd. wässrigem NH_3 bei 50° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 13, 433). — Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 205—206°. Schwer löslich in Wasser und Aether. — $C_{20}H_{25}JN_2O_2.2HCl + 5H_2O$. Sehr feine, seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $C_{20}H_{25}JN_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Orangefarbene Blättchen. — $C_{20}H_{25}JN_2O_2.HNO_3$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{25}JN_2O_2.2HNO_3$. Prismen; schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{25}JN_2O_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln.

Hydroconchininsulfonsäure $C_{20}H_{25}N_2O_2.SO_3H + 5H_2O$. Nadeln (HESSE, *A.* 243, 150). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Methylconchininjodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J + H_2O$. Glänzende Nadeln (STAHLSCHMIDT, *A.* 96, 221). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 248° (CLAUS, *A.* 269, 232). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J.HCl$. Dickflüssig (CL.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J.J_2$. Braune, diamantglänzende Blätter. Schmelzp.: 164—165° (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 153).

Methylconchinin $C_{21}H_{26}N_2O_2$. *B.* Beim Kochen von Conchininjodmethylat mit Natronlauge (CLAUS, *A.* 269, 234). — Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Conchinindijodmethylat $C_{20}H_{24}N_2O_2.2CH_3J + 1^1/_2 H_2O$. Citronengelbe, rhombische Tafeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 156° (CLAUS, A. 269, 235).

Aethylconchinin (STENHOUSE, *A.* 129, 20). *B.* Das Jodid $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J$ entsteht leicht durch Vereinigung von Conchinin mit Aethyljodid. Durch Silberoxyd wird daraus das freie Aethylconchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5.OH$ erhalten, das stark alkalisch reagirt, CO_2 anzieht und sehr bitter schmeckt. Bei der Oxydation der freien Base mit $KMnO_4$ entstehen Aethylchitenidin und Ameisensäure. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Cl + H_2O$ (H.). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4$. Blassgelbes Pulver, fast unlöslich in Wasser. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5Br + H_2O$. Dünne Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 238° (CLAUS, *A.* 269, 233). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_2J$. Lange, seideglänzende Nadeln; fast unlöslich in kaltem Wasser. Schmilzt, unter starkem Aufschwellen, bei 248° (CLAUS, *A.* 269, 233). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Nach HOWARD (*Soc.* 26, 1183) hält das Jodid $1H_2O$ und ist rechtsdrehend. — $2(C_{20}H_{24}N_2O_2.C_2H_5J).H_2SO_4.J_4$. Dunkelbraune, glänzende Prismen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 364).

Aethylconchinin $C_{22}H_{28}N_2O_2$. *B.* Beim Kochen von Conchininjodäthylat mit Natronlauge (CLAUS, *A.* 269, 234). — Oel.

Conchinindijodäthylat $C_{20}H_{24}N_2O_2.2C_2H_5J + H_2O$. Röthlichgelbe Tafeln oder Prismen. Krystallisirt auch mit $1^1/_2 H_2O$ in röthlichgelben Säulen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 205° (CLAUS, *A.* 269, 236). Krystallisirt (aus Alkohol von 25%), mit $3H_2O$, in Prismen, die bei 134° schmelzen (SKRAUP, *M.* 15, 51). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.2(C_2H_5O.NO_2)_2 + H_2O$. *B.* Aus (10 g entwässertem) $C_{20}H_{24}N_2O_2.2C_2H_5J$ und (5,354 g) $AgNO_3$ in konc. wässriger Lösung (CLAUS, *A.* 269, 236). — Große Prismen. Schmilzt gegen 91°.

Conchininchlorbenzylat $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_6H_5.CH_2Cl$. Glasartige Masse. Schmelzp.: 190—195° (CLAUS, *A.* 269, 235). — $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_7H_7Cl.HCl.PtCl_4$. Krystallinischer, gelbrother Niederschlag.

Acetylconchinin $C_{22}H_{26}N_2O_3 = C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2O_2$. *B.* Aus Conchinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* 205, 318). — Amorph. Gleicht sehr dem Acetylchinin, ist nur in Aether leichter löslich und linksdrehend. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und p = 2 ist bei t = 15° $[\alpha]_D = +127,6°$. — $C_{22}H_{26}N_2O_3.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — $C_{22}H_{26}N_2O_3(HCl.AuCl_3)_2 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Conchininchlorid $C_{20}H_{23}N_2OCl$. *B.* Beim Behandeln von getrocknetem Conchininhydrochlorid mit PCl_5 (und $CHCl_3$) (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 1229). — Krystalle (aus Benzol + Aether). Schmelzp.: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn. Zerfällt, beim anhaltenden Kochen mit alkoholischem Kali, in HCl und Chinen $C_{20}H_{22}N_2O$ (S. 817). Bei der Reduktion mit Eisenfeile (+ verd. H_2SO_4) entsteht Desoxyconchinin.

Desoxyconchinin $C_{20}H_{24}N_2O + 2H_2O$. *B.* Bei 48stündigem Stehen, unter Umschütteln, von (4 g) Conchininchlorid, gelöst in (8 ccm) Vitriolöl + (80 ccm) H_2O, mit 4 g Eisenfeile (KÖNIGS, *B.* 28, 3147). — Trikline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 80—82°. Sehr verd. Lösungen in Alkohol oder Weinsäure fluoresciren intensiv blau.

Isoconchinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. Conchininsulfat in 10 Thln. Vitriolöl (HESSE, *A.* 243, 149). — Lange Nadeln (aus Aether). Leicht löslich in Aether. — $C_{20}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Glänzende Nadeln.

Tetrahydrochinidin $C_{20}H_{28}N_2O_2$. *B.* Wie Tetrahydrocinchonidin (KONEK, *B.* 29, 804). — Rothbraunes Oel. Leicht löslich in Aether.

Nitrosoderivat $C_{20}H_{27}N_3O_3 = C_{20}H_{27}N_2(NO)O_2$. *B.* Bildung des Nitrites, wie bei dem analogen Nitrit des Tetrahydrocinchonins (KONEK). — Oel. Leicht löslich in Aether. Wird durch Phenol + Vitriolöl blau gefärbt. — $C_{20}H_{27}N_3O_3.HNO_2$ (bei 110°). Tiefgelbe, glänzende Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmilzt bei 178—179° unter Zersetzung.

Apoconchinin $C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$. *B.* Entsteht, neben Methylchlorid, bei 6 bis 10stündigem Erhitzen von 1 Thl. Conchininsulfat mit 6 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140—150° (HESSE, *A.* 205, 326). — Amorphes Pulver: verliert bei 120° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 137°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Reagirt alkalisch. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt nicht. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Chlor und NH_3 eine deutlich grüne Färbung. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 (wasserfreier Base) ist $[\alpha]_D = 155,3°$. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger, amorpher Niederschlag.

Diacetylapoconchinin $C_{23}H_{26}N_2O_4 = C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$. *B.* Aus Apoconchinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE). — Harz; Schmelzp.: 60°. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt blau. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Chlor und NH_3 eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und p = 2 ist $[\alpha]_D = +40,4°$. — $C_{23}H_{26}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

Hydrochlorapoconchinin $C_{19}H_{23}ClN_2O_2 + 2H_2O$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen von Conchinin oder Apoconchinin mit bei —17° gesättigter Salzsäure auf 140—150° (HESSE, *A.* 205, 343). Durch Vermischen des Röhreninhaltes mit etwas Wasser scheidet sich das salzsaure Salz ab, das man durch NH_3 zerlegt. — Flockiger Niederschlag; scheidet sich, aus kochendem Wasser, krystallinisch (?) ab. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 164° unter Bräunung. Die alkoholische Lösung färbt sich, auf Zusatz von Chlor und NH_3, gelb. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 (wasserfrei) ist $[\alpha]_D = +203,7°$. — $C_{19}H_{23}ClN_2O_2.2HCl$. Sechsseitige Blättchen; ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und in mäfsig starker Salzsäure. — $C_{19}H_{23}ClNO_2.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$. Flockiger Niederschlag, der sich bald in orangefarbene, glänzende Krystalle umwandelt.

Diacetylhydrochlorapoconchinin $C_{23}H_{27}ClN_2O_4 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)_2ClN_2O_2$. Rhombische Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 168° (HESSE, *A.* 205, 352). Schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol. Für die Lösung in Wasser und 3 Mol. HCl und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = 94,6°$. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Giebt mit Chlor und NH_3 keine Färbung. — $C_{23}H_{27}ClN_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag.

Dihydrojodapoconchinin $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Thl.) Conchinin mit (10 Thln.) HJ (spec. Gew. = 1,96) (SCHUBERT, SKRAUP, *M.* 12, 669). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 220°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Beim Behandeln mit $AgNO_3$ oder Anilin entsteht eine Base $C_{19}H_{22}N_2O_2$. — $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2.HCl$. Hellgelbe Nadeln. — $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2.HJ$. Hellgelbe Tafeln oder Nadeln. Löslich in Kalilauge. Schmelzp.: 252°. — $C_{19}H_{24}J_2N_2O_2.HNO_3$. Grofse, gelbe Krystallkörner.

Base $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *B.* Beim Behandeln von Dihydrojodapoconchinin mit (2 Mol.) $AgNO_3$ oder beim Erwärmen mit (3 Mol.) Anilin auf 100° (SCHUBERT, SKRAUP, *M.* 12, 675). — Schmelzp.: 157°. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$.

Chitenidin $C_{19}H_{22}N_2O_4 + 2H_2O$. *B.* Bei der Oxydation von Conchinin durch $KMnO_4$ in stets sauer gehaltener Lösung (vgl. Hydroconchinin) (FORST, BÖHRINGER, *B.* 15, 1659). Die saure Lösung wird mit NaOH gefällt, das Filtrat mit H_2SO_4 genau neutralisirt und koncentrirt. Es scheidet sich Chitenidin aus, das man aus wässrigem Alkohol (1 Thl. Weingeist, 3 Thle. Wasser) umkrystallisirt. — Isomer mit Chitenin (S. 819). — Dünne Blättchen; Prismen (aus verdünntem NH_3). Erweicht und bräunt sich bei 240° und schmilzt, unter totaler Zersetzung, bei 246°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol, leicht in Natronlauge und Barytwasser. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt blau, doch wird die Fluorescenz durch HCl aufgehoben. Giebt, mit Chlorwasser und NH_3, eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von gelbem Blut-

laugensalz schwarzviolett wird. Bei der Oxydation durch CrO_3 und verd. H_2SO_4 entstehen Chininsäure $C_{11}H_9NO_3$ und Cincholoiponsäure $C_8H_{13}NO_4$).

Cht. = $C_{19}H_{22}N_2O_4$. — Cht.2 HCl.$PtCl_4$ + 3 H_2O. Ziemlich grofse, orangerothe, tafelförmige Nadeln. — Cht.H_2SO_4 + 3 H_2O. Prismen.

Aethylchitenidin $C_{21}H_{26}N_2O_4$ + 3 oder 4 H_2O = $C_{19}H_{21}N_2O_4.C_2H_5$ + 3 oder 4 H_2O. *D.* Man oxydirt Chinidinäthyliumhydrat (dargestellt aus Chinidinäthyljodid und Ag_2O) mit $KMnO_4$ (und verd. H_2SO_4) in der Kälte (Claus, *A.* 269, 239). — Glasglänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 287°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und verd. Alkohol, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Aether. Löst sich in Natronlauge nnd in verd. HCl. — $C_{21}H_{26}N_2O_4$.2HCl.$PtCl_4$ + 2 H_2O. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{21}H_{26}N_2O_4.H_2SO_4$. Diamantglänzende Säulen. Schmilzt bei 218° unter Zersetzung.

4. **Chinicin** $C_{20}H_{24}N_2O_2$. *V.* In den Chinarinden (Howard, *Soc.* 24, 61; 25, 101). — *B.* Beim Erhitzen von Chininsulfat (Pasteur, *J.* 1853, 473) oder Conchininsulfat (Hesse, *A.* 178, 245) mit etwas Schwefelsäure auf 120—130°; ebenso beim Schmelzen der Disulfate dieser Basen (vgl. Hesse, *A.* 243, 148). Beim Erhitzen von Chinin oder Conchinin mit Glycerin auf 180—210° (Hesse, *A.* 166, 277). — *D.* Man erhitzt Chinindisulfat zum Schmelzen, löst die Schmelze in Wasser und fällt mit NH_3. Man löst den Niederschlag in Aether, fügt zur Lösung Oxalsäure und neutralisirt die oxalsaure Lösung genau mit NH_3. Das ausgefällte Chinicinoxalat krystallisirt man aus $CHCl_3$ und dann aus Alkohol (von 97%) um (Hesse, *A.* 178, 245). — Gelbliches Oel, das, bei längerem Stehen im Exsiccator, fest wird. Schmelzp.: 60°. Wenig löslich im Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Rechtsdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +44{,}1^0$ (H.). Frisch gefällt, löst sich Chinicin in Ammoniaksalzen. Wird bei 100° rothbraun, ohne an Gewicht zu verlieren. Schmeckt bitter; reagirt in alkoholischer Lösung alkalisch und zieht CO_2 an. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Chlorwasser und NH_3 eine weniger starke Grünfärbung als Chinin und Conchinin. In schwach salzsaurer Lösung wird durch Chlorkalk ein weifser amorpher Niederschlag gefällt, der sich mit NH_3 grün färbt. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Verhält sich gegen Oxydationsmittel ($KMnO_4$, CrO_3) wie Chinin (Skraup, Würstl, *M.* 10, 227).

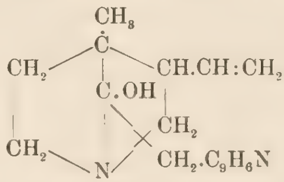
Salze: Hesse, *A.* 178, 248. Ch = $C_{20}H_{24}N_2O_2$. — Ch.2HCl.$PtCl_4$ + 2 H_2O. Dunkelorangegelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. — Ch.JH + H_2O. Gelbliche Nadeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. Schmilzt unter 100°. — $Ch_2.H_2SO_4$ + 3 H_2O. Prismen (aus Alkohol von 97%). Sehr leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol. — Neutrales Oxalat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4$ + 9 H_2O (Howard). Kleine Prismen (aus $CHCl_3$) oder lange Nadeln (aus Alkohol). Verliert im Vakuum 7 H_2O (Howard). Löst sich bei 16° in 257 Thln. Wasser; leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kochendem Chloroform und in einem kalten Gemisch von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%). Für die Lösung in diesem Gemisch ist $[\alpha]_D = +20{,}68 - 1{,}14.$ p. (Hesse). Backt bei 95° zusammen, verliert das Krystallwasser, wird dann fest und schmilzt endlich bei 149° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. — Ditartrat $C_{20}H_{24}N_2O_2$. $C_4H_6O_6$ + 6 H_2O (Howard). Nadeln; schmilzt bei 100°. Verliert bei 50° 4 H_2O. — Rhodanid $C_{20}H_{24}N_2O_2$.CNHS + $^1/_2$ H_2O. Lange Prismen; ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol; unlöslich in Rhodankaliumlösung.

5. **Hydroconchinin, Hydrochinidin** $C_{20}H_{26}N_2O_2$ + $2^1/_2$ H_2O. *V.* Findet sich im krystallisirten Conchinin des Handels und wird daraus abgeschieden, durch Behandeln des Conchinins mit Chamäleonlösung, in stets sauer gehaltener Lösung (Forst, Böhringer, *B.* 14, 1955; 15, 520, 1656; Hesse, *B.* 15, 855). Zur Trennung des Conchinins vom Hydroconchinin krysallisirt man das neutrale Hydrochlorid oder das saure Sulfat wiederholt aus Wasser oder Alkohol um (Hesse, *A.* 15, 3010). — Dünne, prismatische Nadeln (aus Weingeist), dicke Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 166—167°. Rechtsdrehend, etwa wie Conchinin. Ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Weingeist. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Die Lösung in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure fluorescirt blau, die Lösung in verdünnter Salzsäure fluorescirt nicht. Wird von saurer Chamäleonlösung nicht angegriffen. Giebt mit Chlorwasser und Ammoniak Chininreaktion. Beim Schmelzen des Disulfates entsteht Hydroconchinicin. Liefert, bei der Oxydation mir CrO_3 und H_2SO_4, Chininsäure. Entwickelt, beim Erhitzen mit HCl (spec. Gew. = 1,12) auf 140°, Methylchlorid.

Salze: Forst, Böhringer, *B.* 15, 1657. — Hc = $C_{20}H_{26}N_2O_2$. — Hc.HCl. Prismatische Tafeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. Rechtsdrehend. — Hc.2HCl.$PtCl_4$ + 2 H_2O. Kurze, orangefarbene Nadeln. — Hc.HBr. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Hc.2HJ + 3 H_2O. Orangegelbe, kompakte Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Hc.HJ. Breite Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $(Hc)_2$. H_2SO_4 + 12 H_2O. Dicke, flächenreiche Krystalle (F., B.). Krystallisirt bei 30—50° oder

aus stark koncentrirter Lösung mit $2H_2O$ in feinen Nadeln (1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich bei 16° in 92,3 Thln. Wasser) (HESSE, *B.* 15, 3008). Krystallisirt aus kalter, gesättigter Lösung mit $8H_2O$ in kurzen, monoklinen Prismen oder in sechsseitigen Tafeln (1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich bei 16° in 81,1 Thl. Wasser) (HESSE). — Tartrat $(C_{20}H_{26}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Breite, glänzende Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser. — Ditartrat $C_{20}H_{26}N_2O_2.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Dünne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Rhodanid $C_{20}H_{26}N_2O_2.HCNS$. Glänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Benzoat $C_{20}H_{26}N_2O_2.C_7H_6O_2$. Tafeln. — Salicylat $C_{20}H_{26}N_2O_2.C_7H_6O_3$. Glasglänzende, sechsseitige Tafeln.

Verbindung mit Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Aether oder Alkohol) (HESSE, *A.* 243, 146). Kaum löslich in Wasser. Wird durch Säuren in die Komponenten zerlegt.

6. Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$ =  (?). *V.* Begleitet das Chinin in den Chinarinden, namentlich in der Huanocorinde. In der Rinde von Remija Purdieana (HESSE, *A.* 225, 218).

Die früher von REGNAULT (*A.* 26, 15) vorgeschlagene und allgemein angenommene Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ ist durch SKRAUP (*A.* 197, 353) widerlegt worden (vgl. auch HESSE, *A.* 205, 211). — *D.* Das Cinchonin findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Chinins. Diese werden durch Natron gefällt, der Niederschlag in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst, das auskrystallisirte Cinchonin an H_2SO_4 gebunden und das neutrale Sulfat aus kochendem Wasser umkrystallisirt (HESSE, *A.* 122, 227). — Wird aus der wässrigen Lösung seiner Salze, durch NH_3, in Flocken niedergeschlagen, die bald krystallinisch werden. Krystallisirt aus Alkohol in monoklinen (SCHABUS, *J.* 1854, 509), nach SCHWABE (*J.* 1860, 363) in rhombischen Prismen. Schmelzp.: 255,4° (kor.) (LENZ, *Fr.* 26, 572; vgl. HESSE, *A.* 205, 213). Sublimirt zum Theil unzersetzt; namentlich beim Erhitzen im Wasserstoff- oder Ammoniakstrome sublimirt es in langen, glänzenden Prismen (HLASIWETZ, *A.* 77, 49). Löst sich (nach HESSE) bei 10° in 3810 Thln. und bei 20° in 3670 Thln. Wasser, wenig mehr in kochendem; bei 10° in 140 Thln. und bei 20° in 125,7 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,852); bei 10° in 371 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,7305). 100 Thle. $CHCl_3$ lösen 0,28 Thle.; alkoholhaltiges Chloroform löst mehr (OUDEMANS, *A.* 166, 75). 100 Thle. einer Mischung von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%) lösen bei 15° 5,85 Thle., und 100 Thle. einer Mischung von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 90%) lösen bei 15° 6,20 Thle. Cinchonin (HESSE, *A.* 176, 204). 1 Thl. löst sich bei 15° in 7407 Thln. Xylol und bei 138° in 170 Thln. Xylol (SWAVING, *R.* 4, 186). Rechtsdrehend; bei p = 1 ist für die Lösung in Alkohol (von 95%) $[\alpha]_D = +226{,}48°$ (HESSE, *A.* 166, 258), in Alkohol von 97% = 226,13° (HESSE, *A.* 182, 143), in absolutem Alkohol = 223.3° (OUDEMANS, *A.* 182, 44). Das Drehungsvermögen in Chloroform nimmt mit der Koncentration rasch ab (OUDEMANS). Für die Lösung in 1 Vol. Alkohol (von 97%) + 2 Vol. $CHCl_3$, bei p = 2,12, t = 20,2° ist $[\alpha]_D = +234° 33'$ (LENZ). — Cinchonin giebt mit Chlorwasser und NH_3 keine grüne Färbung, seine sauren Lösungen fluoresciren nicht. Beim Kochen von Cinchonin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entstehen eine Base $C_{16}H_{18}N_2O_5$, Cinchoninsäure $C_{10}H_7NO_2$ (Chinolincarbonsäure) und dann Chinolsäure $C_9H_6N_2O_6$ (s. Chinolin), Cinchomeronsäure (Pyridindicarbonsäure) und α-Pyridintricarbonsäure (WEIDEL, *A.* 173, 76). Mit CrO_3 und H_2SO_4 entstehen Chinolincarbonsäure, CO_2, etwas Ameisensäure (SKRAUP, *A.* 201, 294) und eine syrupförmige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Säure, aus welcher durch anhaltendes Erhitzen mit HNO_3 eine kleine Menge eines Nitroxychinolins resultirt, und die beim Glühen mit Zinkstaub; NH_3, Pyrrol, β-Aethylpyridin, Chinolin und sehr wenig Pyridin liefert (WEIDEL, HAZURA, *M.* 3, 770). COMSTOCK und KÖNIGS (*B.* 17, 1991) erhielten, beim Kochen von Cinchonin mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4; Cinchoninsäure und eine Mutterlauge, aus welcher, durch Bromwasser, Tribromoxylepiden $C_{10}H_8Br_3NO$ gefällt wird, während im Filtrat davon ein Körper $C_9H_{13}Br_2NO + {}^1/_2 H_2O$ (bei 125°) gelöst bleibt, der aus Wasser in Prismen krystallisirt, gegen 250° unter Gasentwickelung schmilzt, sich sehr leicht in heifsem Wasser, aber sehr schwer in kochendem Alkohol, $CHCl_3$, Aether und Benzol löst. Mit $AgNO_3$ scheidet er 1 Mol. AgBr und beim Kochen ein zweites Mol. AgBr ab. Mit $KMnO_4$ entstehen Cinchotin, Cinchotenin, Ameisensäure (SKRAUP, *A.* 197, 381), Chinolincarbonsäure und Cinchoninsäure. Bei der Oxydation durch CrO_3 und verdünnte Schwefelsäure entstehen:

Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2$, Cincholoiponsäure $C_8H_{13}NO_4$, Kynurin C_9H_7NO und eine Base $C_{13}H_{16}NO_2$ (SK., *M.* 9, 803). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, werden 41,2% des Stickstoffes als NH_3; 20% des Kohlenstoffes als Oxalsäure und 32% des Kohlenstoffes als CO_2 erhalten (HOOGEWERFF, VAN DORP, *A.* 205, 90). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in saurer Lösung, entsteht Cinchotenin; mit PbO_2 und H_2SO_4 wird Cinchonetin gebildet. — Cinchonin verbindet sich, in der Kälte, mit 2 Atomen Brom. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 150° entstehen CO_2, NH_4Br, C_2Br_6 und ein schwer löslicher Körper (Perbromanthracen $C_{14}Br_{10}$?), der in gelben Blättchen sublimirt (FILETI, *B.* 12, 424). Bei der Oxydation mit Kupferoxyd und Kali entsteht reines Chinolin und ein lösliches Harz, das bei der Oxydation eine Pyridincarbonsäure liefert (WYSCHNEGRADSKY, *B.* 13, 2318). Beim Erhitzen von Cinchonin mit etwas Wasser und Schwefelsäure auf 130° oder beim Schmelzen von Cinchonindisulfat geht Cinchonin in das isomere Cinchonicin über. Beim Erhitzen von Cinchoninsulfat mit Schwefelsäure (von 25%) auf 140° entsteht das isomere Homocinchoninsulfat. Durch Auflösen von Cinchoninsulfat in 10 Thln. Vitriolöl entsteht Isocinchoninsulfat. Rauchende Schwefelsäure erzeugt Cinchoninsulfonsäure. Bei langem Stehen mit höchst konc. HCl (oder HBr), in der Kälte, entsteht Hydrochlorcinchonin $C_{19}H_{23}ClN_2O$ (resp. $C_{19}H_{23}BrN_2O$). Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° entsteht erst Apocinchonin, dann Diapocinchonin und zuletzt Hydrochlorapocinchonin. Ebenso wirkt HBr. Beim Erhitzen mit HJ auf 100° entsteht Dihydrojodcinchonin $C_{19}H_{24}J_2N_2O$. Bei längerem Kochen mit verd. Essigsäure entsteht Cinchotoxin $C_{19}H_{22}N_2O$. Beim Kochen mit Kali + Fuselöl erfolgt Umwandlung in Cinchonidin. Zerfällt, beim Behandeln mit Kali, in Chinolin und einen festen Körper, aus dem sich, bei weiterer Einwirkung, eine flüssige Base C_7H_9N (Lutidin?) abspaltet; daneben entstehen Essigsäure und Buttersäure (BUTLEROW, WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 10, 244). Bei der Destillation von Cinchonin mit festem Kali entstehen Pyrrol und Basen der Reihen $C_nH_{2n-5}N$ (Pyridinreihe) und $C_nH_{2n-11}N$ (Chinolinreihe) (WILLIAMS, *J.* 1855, 548). OECHSNER (*A. ch.* [5] 27, 454) erhielt bei dieser Reaktion 2 Lutidine und 2 Collidine, β-Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$, Chinolin und daneben Methylamin, etwas Amylacetat $C_2H_3O_2.C_5H_{11}$, aber weder Pyrrol, noch Pyridin oder Pikolin. Bei 8—10stündigem Erhitzen von 6 g Cinchonin mit 6 g NaOH und 60 ccm absolutem Alkohol auf 130° entsteht eine ölige, nicht flüchtige Base $C_{20}H_{26}N_2$ (MICHAEL, *Am.* 7, 186). $C_{19}H_{22}N_2O + C_2H_5.ONa = C_{18}H_{21}N_2(C_2H_5) + CHO_2.Na$. Liefert, beim Erhitzen mit Kali, eine blaugrüne Schmelze (LENZ, *Fr.* 25, 32). Verhalten des Cinchonins beim Glühen mit Zinkstaub: FILETI, *G.* 11, 20. Durch Säurechloride kann im Cinchonin leicht ein Wasserstoffatom durch Säureradikale vertreten werden, und mit einem Gemenge von PCl_5 und $POCl_3$ entsteht Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$. Mit Natriumalgum liefert Cinchonin Dihydrodicinchonin und amorphes Hydrocinchonin. Beim Erhitzen mit Sn und konc. HCl entsteht eine Verbindung von Hydrochlorcinchonin mit Cinchonin. Cinchoninsalze verbinden sich nicht mit Phenol (HESSE, *A.* 182, 163). Methyl- und Aethylcinchonin verbinden sich leicht, unter Wasseraustritt, mit Phenylhydrazin, das Cinchonin aber nicht.

Verhalten des Cinchonins beim Kochen mit verd. Essigsäure: MILLER, ROHDE, *B.* 27, 1279.

Salze: HESSE, *A.* 122, 231. Ci = $C_{19}H_{22}N_2O$. Drehungsvermögen des Cinchonins und der Cinchoninsalze: HESSE, *A.* 166, 253; 176, 228; 182, 143; OUDEMANS, *A.* 182, 55. — $Ci.2HFl + \frac{1}{2}H_2O$. Vierseitige, rhombische Säulen (aus wässrigem Alkohol) (ELDERHORST, *A.* 74, 80). — $Ci.HCl + 2H_2O$. Monokline (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 71) Krystalle; löslich in 1 Thl. kaltem und in $\frac{1}{5}$ Thl. siedendem Alkohol; in 22 Thln. kaltem und in 3,2 Thln. heifsem Wasser; in 550 Thln. Aether (SCHWABE, *J.* 1860, 363). Löslich bei 10° in 24 Thln. Wasser; bei 16° in 1,3 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,85) und in 273 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,7305) (H.). Spec. Gew. = 1,2342 (H.). Drehungsvermögen in wässriger Lösung: $[\alpha]_D = + 165,5 - 2,425.p$ (HESSE, *A.* 176, 230); in wässriger Lösung + 2 Mol. HCl ist $[\alpha]_D = + 214 - 1,72.p$ (HESSE, *A.* 182, 145; vgl. *A.* 166, 258; 176, 229; OUDEMANS, *A.* 182, 55). Krystallisirt, aus Holzgeist, mit 1 Mol. $CH_3.OH$, und aus Weingeist, mit $\frac{1}{2}$ Mol. $C_2H_5.OH$, in trimetrischen Prismen (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 61). — Ci.2HCl. Glasglänzende Prismen. Für eine wässrige Lösung ist bei p = 3 und t = 15° $[\alpha]_D = + 206,1°$ (HESSE, *A.* 276, 91). Mol.-Brechungsvermögen = 104,81 (MILLER, ROHDE, *B.* 28, 1076). — $(Ci.2HCl)_2.ZnCl_2 + 2H_2O$. Feine Körner. — $(Ci.3HCl)_2.ZnCl_2 + H_2O$. Rhombische Säulen (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 600). — $Ci.2HCl.HgCl_2$. Kleine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem (HINTERBERGER, *A.* 77, 202). — $Ci.2HCl.SnCl_2$. Blassgelbe Prismen (HESSE). — Aus einer wässrigen Lösung von salzsaurem Cinchonin wird durch neutrales Platinchlorid ein gelber, flockiger Niederschlag erhalten, der wesentlich aus $(Ci.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ besteht. Durch Fällen mit Na_2PtCl_6 wird dieses Salz wasserfrei, als amorpher Niederschlag erhalten, der sich rasch in kleine, orangefarbene Krystalle umwandelt (HESSE, *A.* 207, 310). Enthält die Cinchonin-

lösung aber freie Salzsäure (3 Mol. auf 1 Mol. Cinchonin), so entsteht das Salz $Ci.2HCl.PtCl_4 + H_2O$ (HESSE, *A.* 205, 214). Dieses Salz ist wasserfrei (SKRAUP) und bildet rhombische, orangerothe Krystalle (HAHN, *J.* 1858, 372). Löslich in 500 Thln. kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol (DUFLOS, *Berz. Jahresb.* 12, 218). — $Ci.2HCl.AuCl_3$. Hellgelbes Pulver, schmilzt bei etwas über 100° (HESSE, *A.* 135, 238). — $Ci.HClO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Schuppen (SERULLAS, *A. ch.* [2] 45, 278). — $Ci.2HClO_4 + H_2O$. Stark glänzende, rhombische Säulen (BÖDECKER, DAUBER, *A.* 71, 59, 66). Zeigt blauen und gelben Dichroïsmus. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 160°. — $Ci.HBr + CH_3.OH$. Trimetrische Krystalle (WYRUBOW). — $Ci.2HBr$. Rhomboëdrische Krystalle, löslich in Alkohol und sehr leicht in Wasser (LATOUR, *J.* 1870, 834). — $Ci.HJ + H_2O$ (REGNAULT, *A.* 26, 16). Monokline (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 77) Krystalle (HESSE). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCHWABE). Krystallisirt, aus Holzgeist, mit $1\frac{1}{2}$ Mol. $CH_3.OH$, in trimetrischen und, mit 1 Mol. $CH_3.OH$, ebenfalls in trimetrischen Tafeln; aus Weingeist, mit 1 Mol. $C_2H_5.OH$, trimetrisch (WYRUBOW). — $Ci.2HJ$. Gelbe Blätter (HESSE, *A.* 276, 91). — $Ci.2HJ + H_2O$. Goldgelbe Blättchen (HESSE, *A.* 135, 338). — $Ci.HJ.J_2$. Rothbrauner Niederschlag; krystallisirt aus Alkohol in rothbraunen Nadeln. Leicht löslich in heifsem Benzol (BAUER, *J.* 1874, 861). Hält $1H_2O$ und bildet rhombische Tafeln. Schmelzp.: 90—92°; leicht löslich in heifsem Alkohol. Charakterisches Salz (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 147). — $Ci_2.HCl.3HJ.J_4$. Rektanguläre, glänzende, braune Prismen. Schmelzp.: 96—97°. Aeufserst leicht löslich in Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 82). — $Ci.HJ.J + 2H_2O$. Safrangelbe Krystallblätter (BAUER). — $Ci.HJ.HgJ_2$ (?) (GROVES, *J.* 1858, 363). — $Ci.2HJ.HgJ_2$ (CAILLOT, *Berz. Jahresb.* 10, 193). — $Ci.2HJ.Hg(CN)_2$ (?) (CAILLOT). — $Ci.HJO_3$. Lange, seidenartige Fasern. Verpufft heftig bei 120° (REGNAULT, *A.* 26, 35). — $Ci.HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Monokline Krystalle; löslich in 26,4 Thln. Wasser bei 12° (HESSE). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Rechtsdrehend (OUDEMANS).

$Ci_2.H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Rhombische Prismen; 1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich bei 16° in 157 Thln. Wasser (HESSE). Hält $1H_2O$ und löst sich in 205 Thln. kalten Wassers (HOW, *J.* 1855, 571). — $Ci_2.H_2S_2O_6 + H_2O$ (DEREGIBUS, *J.* 1886, 1705). — $Ci_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Rhombische (SCHWABE), monokline Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 509). Löslich bei 13° in 65,5 Thln. Wasser und bei 11° in 5,8 Thln. Alkohol (von 80 %) (HESSE). Löslich in 14 Thln. heifsen Wassers; in 1,5 Thln. heifsen Alkohols (von 80 %) (SCHWABE). Drehungsvermögen: in wässriger Lösung $= + 170{,}3—0{,}855 . p$; in Alkohol von 97 % $= + 193{,}29—0{,}374 . p$ (HESSE, *A.* 176, 231; vgl. *A.* 166, 258; 182, 144; OUDEMANS). Krystallisirt, aus Alkohol, mit 1 Mol. $C_2H_5.OH$, in monoklinen Tafeln (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 58). — $Ci.H_2SO_4 + 4H_2O$. Rhombenoktaëder; löslich bei 14° in 0,46 Thln. Wasser und in 0,9 Thln. Alkohol (vom spec. Gew. = 0,85) (BAUP, *Berz. Jahresb.* 5, 242). — $Ci_8.6H_2SO_4.6HJ.J_{10} + 12H_2O$. Undeutliche, braune Warzen. Schmelzp.: 140—145°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, äufserst leicht in heifsem, wird aber hierbei zersetzt (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 365). — $Ci.2H_2SO_4.4HJ.J_{10}$. Dünne, braune Blätter oder dickere, fast schwarze, monokline Prismen. Ziemlich schwer löslich in siedendem Weingeist (JÖRGENSEN). — $Ci_2.H_2SO_4.2HJ.J_6$. Schwarze Prismen; ziemlich leicht löslich in heifsem Weingeist (J.). — $Ci_2.H_2SeO_4 + C_2H_5.OH$. Monokline Tafeln (WYRUBOW). — $Ci_2.H_2SeO_4.HJ.J_6$ (JÖRGENSEN), *J. pr.* [2] 15, 69). — $Ci_2.H_2Cr_2O_7$. Kleine, ockergelbe Prismen (HESSE). Löslich in 80 Thln. siedenden Wassers (ANDRÉ, *J.* 1862, 375). Zersetzt sich, im feuchten Zustande, leicht am Lichte und ebenso in der Wärme. — $Ci_2.H_3PO_4 + 12H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (HESSE). — $Ci.HVdO_3$. Nadeln oder Tafeln (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 235). — $Ci_2.H_3AsO_4 + 12H_2O$. Lange Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (HESSE).

Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Prismen; 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 10° in 104 Thln. Wasser. Drehungsvermögen: OUDEMANS; in der Lösung von 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97 %) ist $[\alpha]_D = + 165{,}46 — 0{,}763 . p$ (HESSE, *A.* 176, 232). — $(C_{19}H_{22}N_2O)_4.2C_2H_2O_4.4HJ.J_{10}$. Schwarze, glänzende, rhombische (?) Prismen und Blätter (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 74). — Succinat $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_4$. Krystallisirt mit $1H_2O$ in grofsen Krystallen und mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in langen Nadeln (HESSE). — Roccellat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_{17}H_{32}O_4$ (?) (HESSE). — Malat. Das Salz der inaktiven Aepfelsäure (aus Fumarsäure und Wasser) schmilzt bei 135—140°; $[\alpha]_D = + 141—145°$ (A. PICTET, *B.* 14, 2649). — d-Methylätheräpfelsaures Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O_4 + CH_3O.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Schmelzp.: 171—173° (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 63, 218). — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln (ARPPE, *J.* 1851, 467). 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 33 Thln. Wasser bei 16° (HESSE). — Antimonoxydtartrat: HESSE. — Diartrat $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Krystalle (PASTEUR, *J.* 1853, 419). Löslich in 101 Thln. Wasser bei 16° (HESSE), leicht in Alkohol. Kalter Methylalkohol (von 95 %) löst 20,6 % (LINDET, *Bl.* [3] 15, 1161). — Linksweinsaures Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6 + H_2O$. Feine Nadeln; sehr wenig löslich in Wasser; löslich in 338 Thln. absoluten Alkohols bei 19° (PASTEUR). — Citrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_3.C_6H_8O_7 + 4H_2O$. Lange

Prismen; 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 48,1 Thln. Wasser bei 12° (HESSE). — Dicitrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_6H_8O_7 + 4H_2O$. Kleine Prismen, löslich in 55,8 Thln. Wasser bei 15° (HESSE). — Schleimsaures Cinchonin $2C_{19}H_{22}N_2O + C_6H_{10}O_8$. Nadeln (RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* 59, 754). — $C_{19}H_{22}N_2O.4HCN.Fe(CN)_2 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend (DOLLFUS, *A.* 65, 226). — $C_{19}H_{22}N_2O.3HCN.Fe(CN)_3 + 2H_2O$ (bei 100°). Citronengelbe Spiefse (D.). — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCN)_2.Pt(CN)_2$. Farblose Nädelchen; löslich in Alkohol, schwer in Aether (MARTIUS, *A.* 117, 376). — Cyanurat $C_{19}H_{22}N_2O.C_3H_3N_3O_3 + 4H_2O$. Kleine Krystalle. Schmizt bei 242° unter Zersetzung (CLAUS, PUTENSEN, *J. pr.* [2] 38, 227). Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol. — Dicyanurat $C_{19}H_{22}N_2O.(C_3H_3N_3O_3)_2 + 10H_2O$. Schmilzt bei 286° unter Zersetzung (CL., P.). — $C_{19}H_{22}N_2O.HCNS$. Glänzende Nadeln (DOLLFUS). — $(C_{19}H_{22}N_2O.HSCN)_2.Pt(SCN)_4 + \frac{1}{2}(?)H_2O$. Gelber Niederschlag (GUARESCHI, *Privatmitth.*). — Harnsaures Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O.C_5H_4N_4O_3 + 4H_2O$. Lange Prismen, ziemlich schwer löslich in Wasser (ELDERHORST, *A.* 74, 81). — Pikrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.[C_6H_3(NO_2)_3O]_2$. Gelber Niederschlag (HESSE). — Benzoat $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_6O_2$. Kleine Prismen, löslich in 163 Thln. Wasser von 15° (HESSE).

Alloxan-Cinchonindisulfit $C_{19}H_{22}N_2O + 2H_2SO_3 + 2C_4H_2N_2O_4$ (PELLIZZARI, *A.* 248, 151).

Cinchonindibromid $C_{19}H_{22}Br_2N_2O + H_2O$. *B.* Durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf salzsaures Cinchonin (LAURENT, *J.* 1849, 376; vgl. KOPP, *J.* 1876, 822). — *D.* Man tröpfelt eine Lösung von 21 g Brom in 80 g $CHCl_3$ in eine abgekühlte Lösung von 20 g Cinchonin in 320 g $CHCl_3$ und 160 g Spiritus und verdunstet den Alkohol. Es krystallisirt dann ein Salz aus, das man durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit HBr reinigt und dann durch NH_3 zerlegt (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1995; 19, 2854). — Rhombische Pyramiden (aus CS_2 + Alkohol). Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zersetzt sich bei 110°. Liefert, mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4, Cinchoninsäure. Beim Kochen mit Silberlösung scheidet sich allmählich AgBr ab. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali in Dehydrocinchonin $C_{19}H_{20}N_2O$ und HBr gespalten. Liefert mit Kali oder Silberoxyd Oxycinchonin (?), nach KOPP (*J.* 1874, 822) Dioxycinchonin. Wird von HBr bei 100° nicht verändert. — $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.2HCl$. Isomorph mit $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.2HBr$. — $C_{19}H_{22}Br_2N_2O.HBr$ (K., C.).

Vielleicht entstehen beim Bromiren von Cinchonin zwei isomere Dibromderivate (α und β), die aber die gleichen Spaltungsprodukte liefern und sich auch gegen Lösungsmittel und Säuren gleich verhalten (C., K., *B.* 20, 2515). Das β-Derivat krystallisirt wasserfrei in lanzettförmigen Blättchen.

Hydrochlorcinchonin $C_{19}H_{23}ClN_2O$. *B.* Durch Erhitzen von Cinchonin (ZORN, *J. pr.* [2] 8, 280; KONEK, *M.* 16, 330) oder Apocinchonin (HESSE, *A.* 205, 348; H., *A.* 276, 112) mit bei −17° gesättigter Salzsäure auf 140—150°. Wird der Röhreninhalt mit dem halben Volumen Wasser versetzt, so krystallisirt salzsaures Hydrochlorcinchonin aus. Bei mehrwöchentlichem Stehen von 1 Theil salzsaurem Cinchonin mit 10 Thln. Salzsäure (bei −17°) gesättigt (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2519). Bei 48stündigem Erwärmen von Cinchoninhydrochlorid (oder Homocinchonin oder Pseudocinchonin) mit rauch. HCl auf 85° (HESSE, *A.* 276, 109). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 212—213°. Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Natron, schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und absolutem Alkohol; sehr leicht in verdünnten Säuren. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $p = \frac{1}{2}$ ist $[\alpha]_D = +205{,}4°$ (H.); 211—212° (OUDEMANS, *R.* 1, 108). Zerfällt, bei 10–12stündigem Kochen mit 2 Thln. KOH und 30 Thln. Alkohol, in HCl, Isocinchonin und wenig Cinchonin. Beim Erhitzen mit rauchender HCl auf 140° entsteht Hydrochlorapocinchonin. — Salze und Drehungsvermögen derselben: OUDEMANS. — Hc = $C_{19}H_{23}ClN_2O$. — $Hc.HCl + H_2O$. Feine Nadeln, wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Hc.2HCl. Glänzende, sechsseitige Prismen; leicht löslich in reinem Wasser, wenig in salzsäurehaltigem (Z.; H.). Zersetzt sich gegen 264—265° (KONEK). Für eine wässrige Lösung ist bei $p = 3$ und $t = 15°$ $[\alpha]_D = +185{,}9°$ (H.). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $Hc.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag. — $Hc.HClO_3$. — $Hc.HClO_4 + xH_2O$. Nadeln; sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Hc.2HBr. — $Hc.2HJ + H_2O$. Schwefelgelbe Prismen. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. — $Hc.NHO_3$. Seideglänzende Nadeln; wenig löslich in Wasser. — $(Hc)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Sehr feine Nadeln; wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Oxalat $C_{19}H_{23}ClN_2O + C_2H_2O_4 + xH_2O$. Seideglänzende Nadeln. Wenig löslich in Wasser.

Verbindung mit Cinchonin $C_{19}H_{23}ClN_2O + C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Beim Eintragen von Sn in eine heifse Lösung von Cinchonin in konc. HCl (KONEK, *M.* 16, 328). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 228°. Fast unlöslich in Holzgeist und $CHCl_3$, schwer

löslich in Alkohol und Benzol. Kann nicht, durch Umkrystallisiren, gespalten werden, wohl aber durch konc. HCl.

Acetylderivat $C_{21}H_{25}ClN_2O_2 = C_{19}H_{22}(C_2H_3O)ClN_2O$. Amorpher Firniss (HESSE, *A.* 205, 354). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in Säuren. Wird von alkoholischem Kali rasch verseift. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +108,0^0$. — $C_{21}H_{25}ClN_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag.

Hydrobromcinchonin $C_{19}H_{23}BrN_2O$. *B.* Bei zweitägigem Stehen von 20 g Cinchoninhydrobromid mit 100 ccm Bromwasserstoffsäure (bei — 17° gesättigt) (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2520). Bei 18stündigem Erhitzen von 1 Thl. Cinchonin mit 7 Thln. höchst konc. HBr, im Rohr, auf 100° (SKRAUP, *A.* 201, 324). — Schüppchen (aus Alkohol). In Alkohol etwas leichter löslich als Cinchonin. Silberoxyd wirkt erst beim Kochen ein. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Isocinchonin und etwas Cinchonin. Bei der Oxydation von MnO_2 und verdünnter H_2SO_4 entsteht Cinchoninsäure. — $C_{19}H_{23}BrN_2O.2HBr$. Unlöslich in verdünntem HBr.

Dihydrojodcinchonin $C_{19}H_{24}J_2N_2O$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei 4stündigem Erhitzen auf 100° von (30 g) Cinchonin mit (150 g) HJ (spec. Gew. = 1,7) (PUM, *M.* 12, 583). Aus Hydrojodcinchonin und HJ (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 13, 431). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 187—190°. $AgNO_3$ spaltet bei 100° Cinchonin ab. — $C_{19}H_{24}J_2N_2O.HJ$. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 230°. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol. Zerfällt, bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, in HJ, Cinchonin und Isocinchonin (PUM, *M.* 13, 676; 15, 447). Beim Kochen mit Silberlösung entstehen β-Cinchonin und Isocinchonin. 100 ccm Alkohol (von 50%) lösen bei 18° 2,91 g. — $C_{19}H_{24}J_2N_2O.HNO_3$. Krystalle. — $(C_{19}H_{24}J_2N_2O)_2.H_2SO_4$. Derbe Krystalle.

Nach LIPPMANN und FLEISSNER (*M.* 12, 662) scheiden Alkalien aus dem Salze $C_{19}H_{24}J_2N_2O.HJ$ die **Base** $C_{19}H_{23}JN_2O$ ab, die bei 158—160° schmilzt. — $C_{19}H_{23}JN_2O.2HCl$. Nadeln (L., FL., *M.* 13, 432). — $C_{19}H_{23}JN_2O.2HCl.PtCl_4$. Orangegelbe, glänzende Nädelchen. — $C_{19}H_{23}JN_2O.2HNO_3$. Grofse Nadeln.

Methylcinchonin (CLAUS, MÜLLER, *B.* 13, 2290). *B.* Cinchonin verbindet sich lebhaft mit CH_3J (STAHLSCHMIDT, *A.* 90, 219) und noch leichter mit CH_3Br zu $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$. — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Cl.HCl.PtCl_4 + H_2O$. Niederschlag (STAHLSCHMIDT). — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br + H_2O$. *D.* Man leitet 20 g CH_3Br in die Lösung von 60 g Cinchonin in 1 l absoluten Alkohols und lässt 1—1½ Tag stehen. — Grofse, gelbliche, vierflächige Krystalle. In kochendem Wasser nicht sehr leicht löslich. Verliert bei 100° 1 H_2O, bräunt sich bei 245° und schmilzt bei 269° zu einer schwarzen Masse (CL., M.). — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$. Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 254° (CL., M.). — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.J_2$. Braune, glänzende Blätter. Schmelzp.: 161—162°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 151).

Methylcinchonin $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$. Wird aus dem Bromid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$ (15 Thle.) durch Erwärmen mit Kalilauge (3 Thle. KOH, 500 Thle. H_2O) auf dem Wasserbade erhalten (CL., M.). — Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 74°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Alkohol und Benzol. Verbindet sich mit Säuren zu klebrigen und harzigen Salzen, die mit den Additionsprodukten $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$ u. s. w. isomer sind. — $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Hellgelbes Pulver. — $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.2HCl.2AuCl_3 + H_2O$. Feines, gelbes Pulver; Schmelzp.: 93°.

Dimethylcinchonin (CLAUS, MÜLLER) $C_{19}H_{22}N_2O(CH_3J)_2$. *D.* Aus Cinchonin und 2 Mol. CH_3J bei 150° (CL., M.). — Gelbe Tafeln oder Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 235°. Hält 1 H_2O (?). In Wasser leichter, in Alkohol schwerer löslich als $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$. Entsteht auch beim Kochen von $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$ mit Alkohol und CH_3J.

Methylcinchonin-Jodmethylat $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.CH_3J$. *D.* Aus Methylcinchonin und CH_3J (CL., M.). — Glatte Nadeln, schmilzt, unter Bräunung bei 201°. In Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Dimethylcinchonin $C_{19}H_{20}N_2(CH_3)_2O$. *B.* Bei ½—¾stündigem Kochen einer Lösung von 20 g Methylcinchoninjodmethylat in 200 ccm Wasser mit 80 g festem Kali (FREUND, ROSENSTEIN, *A.* 277, 280). — Oel. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Treibt, beim Erwärmen, NH_3 aus seinen Salzen aus. — $C_{21}H_{26}N_2O.HCl$. Mikroskopische Platten (aus Wasser); Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125°. Für eine auf 20 ccm verd. Lösung von 2 g Salz in 11,25 ccm Normalsalzsäure ist bei t = 20° $[\alpha]_D = +5,37^0$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol. — $C_{21}H_{26}N_2O.HCl.ZnCl_2$. Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 220°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{26}N_2.HCl.HgCl_2$. Rhombische Platten (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 222°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{26}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber,

krystallinischer Niederschlag. — $C_{21}H_{26}N_2O.HBr$. Blättchen (aus Aetheralkohol); Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 120°. — $C_{21}H_{26}N_2O.HJ$. Rhomboëdrische Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 74°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, äufserst leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. — Pikrat $C_{21}H_{26}N_2O.2C_6H_3N_3O_7$. Canariengelbe, lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 160°.

Jodmethylat $C_{21}H_{26}N_2O.CH_3J$. Nadeln. Schmelzp.: 175—177° (FREUND, ROSENSTEIN). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit konc. Kalilauge, in $(CH_3)_3N$ und eine Base $C_{19}H_{19}NO$.

Jodäthylat $C_{21}H_{26}N_2O.C_2H_5J$. Schmelzp.: 138° (FREUND, ROSENSTEIN). Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser.

Chlorbenzylat $C_{21}H_{26}N_2O.C_6H_5.CH_2Cl$ (bei 100°). Säulen (aus Wasser) (FREUND, ROSENSTEIN). Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser.

Base $C_{19}H_{19}NO$. *B.* Entsteht, neben $N(CH_3)_3$, beim Kochen von Dimethylcinchoninjodmethylat mit konc. Natronlauge (FREUND, ROSENSTEIN, *A.* 277, 288). — Amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn. — $(C_{19}H_{19}NO.HCl)_2PtCl_4$. Flockiger Niederschlag. Schmilzt nicht bei 280°.

Aethylcinchonin (CLAUS, KEMPERDICK, *B.* 13, 2286; HOWARD, *Soc.* 26, 1183). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl + H_2O$. Linksdrehend (H.). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4$. Blassorangefarbener, krystallinischer Niederschlag; sehr schwer löslich in kochendem Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 152). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br$. Rechtsdrehend (H.). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br.Hg(CN)_2$. Niederschlag; Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 200°, unter Zersetzung (CLAUS, *A.* 269, 262). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br.AgCN$. Kleine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 194°. — α-$C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$. *D.* Durch Kochen von Cinchonin mit Alkohol und (1 Mol.) C_2H_5J (CL., K.). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 260° unter starkem Aufschwellen. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.HJ + H_2O$. Kanariengelber Niederschlag; hellgelbe Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 220—222° (SKRAUP, KONEK, *M.* 15, 43). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.J_2$. Dunkelbraune Prismen. Schmelzpunkt: 141—142° (JÖRGENSEN). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.Hg(CN)_2$. Krystallinischer Niederschlag; Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210° (CLAUS, *A.* 269, 261). Unlöslich in Aether. Verd. HNO_3 spaltet HgJ_2 ab. — $C_{19}H_{22}N_2O_5.C_2H_5J.AgCN$. Nädelchen. Schmelzp.: 195°. Zerfällt mit Wasser bei 100—105°, im Rohr, in $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5(CN)$ und AgJ. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5(CN)$. *B.* Aus Aethylcinchoninsulfat und $Ba(CN)_2$ (CLAUS, *A.* 269, 260). — Glänzende Nadeln oder Säulen. Schmilzt bei 160—165°, unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Durch Kochen des Jodids $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$ mit Kalilauge erhält man Aethylcinchonin $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$, das sich ölig abscheidet und erst, nach sehr langem Stehen, anfängt, Krystalle abzuscheiden, die bei 49—50° schmelzen. Verbindet sich mit Säuren zu syrupförmigen, äufserst löslichen Salzen (CL., K.). — $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, mikrokrystallinischer Niederschlag.

Cinchoninjodäthylhydrojodid $HJ.C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$. *B.* Beim Erhitzen, im Rohr, von 40 Thln. Cinchoninhydrojodid mit 10—15 Thln. Alkohol und 15 Thln. C_2H_5J (SKRAUP, KONEK, *M.* 15, 40). — Kurze, dicke Prismen (aus Wasser). Schmilzt gegen 245° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol, sehr leicht in verd. Weingeist. Liefert, mit NH_3, β-Cinchoninjodäthylat. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Cinchoninsäureäthyljodid.

β-Cinchoninjodäthylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$. *B.* Beim Verreiben von Cinchoninjodäthylhydrojodid (s. o.) mit NH_3 (SKRAUP, KONEK, *M.* 15, 41). — Orangerothe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 184° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt alkalisch. Verliert, beim Kochen mit Natronlauge, alles Jod. Liefert mit C_2H_5J dasselbe Dijodäthylat wie Cinchonin.

Cinchonindijodäthylat $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5J)_2 + H_2O$. *D.* Aus Cinchonin und 2 Mol. C_2H_5J bei 150° (CL., K.). — Grofse, tief dunkelgelbe, prismatische Krystalle. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol schwerer als $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$. Fängt bei 264°, unter Zersetzung, zu schmelzen an. Durch Alkalien wird, langsam in der Kälte, rascher beim Kochen, eine jodfreie Base abgeschieden, die ein rothbraunes, in Aether leicht lösliches Harz bildet. — $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5Cl)_2 + 2H_2O$. Hygroskopische Krystallmasse. Schmilzt gegen 120°. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 205°, unter völliger Zersetzung (CLAUS, *A.* 269, 266). — $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 246—247°. — $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_2Br)_2 + 2H_2O$. Strohgelbe Säulen. Schmilzt gegen 260°, unter Zersetzung (SCHENK, *A.* 269,

269). NH_3 scheidet Diäthylidencinchonin $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_4)_2$ aus. — $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5Br)_2$. $2Hg(CN)_2$. Niederschlag. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 180° (CLAUS, *A.* 269, 269). — $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5O.NO_2)_2$. *B.* Man verreibt (1 Mol.) Cinchnonindijodäthylat mit (2 Mol.) $AgNO_3$ (CLAUS, *A.* 269, 265). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Aufblähen, bei 245°. — $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5O)_2SO_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schmilzt gegen 120°. Die wasserfreie Substanz schmilzt, unter Zersetzung, bei 208°.

Aethylcinchoninäthyljodid $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.C_2H_5J$. *B.* Aus Aethylcinchonin $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$ und C_2H_5J bei 100° (CL., K.). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 242°. Giebt, beim Kochen mit Kali, eine in Wasser lösliche, in Aether unlösliche Base. — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br.C_2H_5Br$. *B.* Aus $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br$ und C_2H_5Br (CLAUS, MÜLLER, *B.* 13, 2294). — Krystalle. Schmelzp.: 197°.

Diäthylidencinchonin $C_{23}H_{30}N_2O = C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_4)_2$. *B.* Man fällt eine Lösung von Cinchonindichloräthylat $C_{16}H_{22}N_2O(C_2H_5Cl)_2$ mit konc. NH_3 (CLAUS, *A.* 269, 282). — Gelbes Pulver. Schmilzt gegen 85°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Löst sich in verd. Säuren und Alkalien. — $C_{20}H_{30}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Jodmethylat $C_{23}H_{30}N_2O.CH_3J$. Röthlichgelbes bis rothes Pulver. Schmilzt oberhalb 105°. Unlöslich in Aether.

Chloräthylat $C_{23}H_{30}N_2O.C_2H_5Cl$. — $C_{23}H_{30}N_2O_2.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4$ (bei 120°). Gelbrother Niederschlag. Schmilzt bei 205°, unter Zersetzung. Etwas löslich in Alkohol.

Triäthylidencinchonin $C_{25}H_{34}N_2O = C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_4)_3$. *B.* Beim Kochen von Diäthylidencinchoninbromäthylat mit Kalilauge (CLAUS, *A.* 269, 287). — Braunes Harz. — $C_{25}H_{34}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Niederschlag.

Diäthylidencinchoxin $C_{46}H_{60}N_4O_3 = [(C_2H_4)_2C_{19}H_{22}N_2O]_2O$. *B.* Entsteht, neben Diäthylidencinchonin, beim Versetzen einer Lösung von Cinchonindijodäthylat mit Natronlauge (CLAUS, *A.* 269, 292). — Hell- bis dunkelrothes Pulver. Schmilzt gegen 95°. Unlöslich in Aether. Löslich in NH_3. — $C_{46}H_{60}N_4O_3.2HCl.PtCl_4$. Rothgelbes Pulver.

Cinchoninbromisobutylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_9Br + H_2O$. Schmilzt, wasserfrei, bei 170° (VIAL, *Bl.* [3] 11, 987). Unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Für die wässrige Lösung ($p = 1$) ist $\alpha_D = 125°$.

Benzylcinchonin (CLAUS, TREUPEL, *B.* 13, 2294). **Chlorid** $C_{19}H_{22}N_2O.(C_6H_5.CH_2Cl)$. *B.* Entsteht, neben salzsaurem Cinchonin und einem tief dunkelrothen Farbstoff, beim Kochen von Cinchonin mit Benzylchlorid und Alkohol. — Glänzende Nadeln. Schmilzt unter Rothfärbung bei 248°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. Behandelt man das Salz mit Silberoxyd, so erhält man das freie Benzylcinchonin $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7(OH)$, welches mit HCl wieder das ursprüngliche Chlorid $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl$ liefert. Bei der Oxydation des Chlorids mit $KMnO_4$, in saurer Lösung, bei 0°, entsteht Benzyldioxycinchotenin $C_{18}H_{19}(C_7H_7)N_2O_5$. — Das aus der Base dargestellte Carbonat bildet kleine Nadeln, die bei 115° schmelzen. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl.HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl.Hg(CN)_2$. Niederschlag; glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220° (CLAUS, *A.* 269, 262).

Kocht man das Chlorid $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl$ mit Kalilauge, so erhält man ein isomeres Benzylcinchonin $C_{19}H_{21}(C_7H_7)N_2O$, das in Nadeln krystallisirt, bei 117° schmilzt, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether und Benzol löst (CL., TR.). — Das Platinsalz $C_{19}H_{21}N_2(C_7H_7)N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$ ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag.

Benzylcinchoninbenzylchlorid $C_{19}H_{21}(C_7H_7)N_2O.(C_6H_5.CH_2Cl)$. *B.* Entsteht, neben salzsaurem Benzylcinchonin und einem rothen Farbstoff, beim Kochen von $C_{19}H_{21}(C_7H_7)N_2O$ mit Alkohol und Benzylchlorid (CL., T.). — Farblose Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 255°.

Acetylcinchonin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. *D.* Aus Cinchonin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* 205, 321). — Amorph. Leicht löslich in Aether, Alkohol und $CHCl_3$. In Alkohol (von 97%) gelöst und bei $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +139,5°$. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe Krystallaggregate. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.2AuCl_3 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Benzoylcinchonin $C_{26}H_{26}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_7H_5O)N_2O$. *B.* Aus Cinchonin und Benzoylchlorid (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 351; LÉGER, *Bl.* [3] 9, 714; SKRAUP, *M.* 16, 163). — Prismen (aus absol. Aether). Schmelzp.: 105—106° (L.). Amorph. Schmilzt gegen 75° (SKRAUP). Für die Lösung in absol. Alkohol und bei $t = 24°$, $p = 1$ ist $[\alpha]_D = -22,26°$ (L.); werden der alkoholischen Lösung ($p = 1.327$) $1/_2$ Mol., resp. 1 Mol. H_2SO_4 zugesetzt, so ist $[\alpha]_D = -17,18°$, resp. $+10,58°$. Unlöslich in Wasser; in jedem Verhältniss lös-

lich in Alkohol und Aether. Sehr leicht löslich in Benzol. Wird beim Kochen mit Säuren nur schwer, durch alkoholische Kalilauge leicht verseift. Das Sulfat bleibt bei 140° unverändert. Bni der Oxydation von $KMnO_4$, in saurer Lösung, entsteht Benzoylcinchotenin.

Salze: LÉGER. — $C_{26}H_{26}N_2O_2.2HCl$. Krystallisirt, aus absol. Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O, in glänzenden Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser. Verliert bei 150° 1 Mol. HCl. — $C_{26}H_{26}N_2O_2.HCl + 2H_2O$. Glänzende Tafeln (aus Alkohol). $C_{26}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — $C_{26}H_{26}N_2O_2.HBr + H_2O$. Nadeln.

SKRAUP (*M.* 15, 163) stellt folgende Salze dar: $C_{26}H_{26}N_2O_2.HCl + 2^1/_2H_2O$. Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 206—207° unter Braunfärbung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{26}H_{26}N_2O_2.2HCl$. Nädelchen (aus Alkohol). Verliert bei 120° HCl. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{26}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Orangegelber, amorpher Niederschlag. — $C_{26}H_{26}N_2O_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Prismen. Schmilzt oberhalb 140°. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Jodmethylat $C_{26}H_{26}N_2O_2.CH_3J$. Prismen (LÉGER). Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{26}H_{26}N_2O_2.CH_3Br$. Kleine Prismen.

Dijodmethylat $C_{26}H_{26}N_2O_2.2CH_3J$. Chromrothes Harz (LÉGER).

Dichlorcinchonin (?) $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O$ oder $C_{19}H_{22}Cl_2N_2O$ (?). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine warme, koncentrirte Lösung von salzsaurem Cinchonin fällt salzsaures Dichlorcinchonin aus (LAURENT, *J.* 1847/48, 618). — Das freie Dichlorcinchonin krystallisirt und liefert, bei der Destillation mit Kali, chlorfreies Chinolin. Es schmilzt, rasch erhitzt, bei 220—230° (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 25, 1543). — $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.2HCl$. Isomorph mit salzsaurem Cinchonin; löslich in 50 Thln. Alkohol. — $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Blassgelbes Pulver. — $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.HCl.6Cl$ (?). *D.* Durch Aussetzen an die Sonne einer mit Chlor gesättigten Lösung von 15 g Cinchonin in 4 l salzsäurehaltigen Wassers (FILETI, *B.* 12, 423). — Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln aufser in Eisessig. — $C_{19}H_{20}Cl_2N_2O.2HBr$. Schwer löslich.

Bromcinchonin $C_{19}H_{21}BrN_2O$. Durch Behandeln einer salzsauren Cinchoninlösung mit Brom entstehen in Alkohol lösliche Salze des Bromcinchonins und in Alkohol unlösliche Salze des Anderthalbbromcinchonins $C_{38}H_{41}Br_3N_4O_2$ (?) (LAURENT). — Monobromcinchonin wird nach A. KOPP (*J.* 1876, 822) dargestellt durch Eintragen einer alkoholischen Bromlösung in eine Lösung von salzsaurem Cinchonin in verdünntem Alkohol. — Krystalle. Geht, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Oxycinchonin $C_{19}H_{22}N_2O_2$ (?) über, das in Prismen krystallisirt, bei 205° schmilzt und sich leicht in Alkohol, weniger in Aether löst (KOPP)..

Cinchoninsulfonsäure $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.SO_3$. *D.* Durch Auflösen von Cinchonin in rauchender Schwefelsäure (SCHÜTZENBERGER). — Fest, amorph; in Wasser in jedem Verhältniss löslich. — $(C_{38}H_{43}N_4SO_5)_2.Ba$.

Isocinchoninsulfonsäure $C_{19}H_{22}N_2SO_4$. *B.* Aus Cinchonin und rauch. Schwefelsäure (HESSE, *A.* 267, 141). — Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $(C_{19}H_{22}N_2SO_4.HCl).AuCl_3 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag.

Hydrochlorcinchoninsulfonsäure $C_{19}H_{23}ClN_2SO_4 = C_{19}H_{22}ClN_2O.SO_3H$. *B.* Beim Auflösen von Hydrochlorcinchonin oder Hydrochlorapocinchonin in kaltem Vitriolöl (HESSE, *A.* 276, 112). — Prismen. Schmelzp.: 227°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Aether. — $C_{19}H_{23}ClN_2SO_4.HCl + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{19}H_{23}ClN_2SO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbener Niederschlag, aus Nadeln bestehend. — $C_{19}H_{23}ClN_2SO_4.HCl.AuCl_3$. Amorpher Niederschlag, der rasch in goldglänzende Nadeln übergeht. — $C_{19}H_{23}ClN_2SO_4.HJ + 2^1/_2H_2O$. Goldglänzende Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $(C_{19}H_{23}ClN_2.SO_4)_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser.

Dihydrodicinchonin $(C_{19}H_{23}N_2O)_2$. *B.* Entsteht, neben Hydrocinchonin, beim Behandeln einer essigsauren (oder schwefelsauren) Cinchoninlösung mit Natriumamalgam (ZORN, *J. pr.* [2] 8, 293; KONEK, *M.* 16, 325) oder auch, aber weniger vortheilhaft, mit Zn und H_2SO_4 (SRAUP, *B.* 11, 312; vgl. SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 348; HOWARD, *Soc.* 26, 1179). — *D.* Die bei der Reduktion abgeschiedene Oelschicht wird in alkoholhaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit NH_3 gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, wobei Dihydrodicinchonin zurückbleibt (ZORN). — Kleine Schuppen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 257—258° (SKRAUP). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $C_{38}H_{46}N_4O_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln (Z.).

Beim Erhitzen von Dihydrodicinchonin mit Aethylbromid auf 100° entstehen, nach ZORN, ein rother Farbstoff und das Cinchoninadditionsprodukt $C_{19}H_{22}N_2O(C_2H_5Br)_2$,

welches (aus Wasser) in Rhomboëdern krystallisirt, sich sehr leicht in Wasser, aber fast gar nicht in Alkohol löst.

Hydrocinchonin $C_{19}H_{24}N_2O$. *B.* Siehe Dihydrodicinchonin (vgl. CAVENTOU, WILLM, *J.* 1869, 721). Entsteht nicht durch Behandeln von Dihydrodicinchonin mit Wasserstoff (SKRAUP). — *D.* Man versetzt eine essigsaure Lösung von Cinchonin mit Alkohol, erhitzt und trägt Natriumamalgam ein. Es muss genügend Alkohol vorhanden sein, so dass das freiwerdende Cinchonin gelöst bleibt. Man fällt mit Wasser und entzieht dem Oele das Hydrocinchonin durch Aether (ZORN). — Feste, amorphe Masse; scheidet sich, beim Fällen der verdünnten, salzsauren Lösung mit Kali und Stehenlassen, zuweilen in dicken Tafeln aus (SKRAUP). Ist eine stärkere Base als Cinchonin, liefert aber nur amorphe Salze.

Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydrocinchonin entsteht **Hexachlorhydrocinchonin** $C_{19}H_{18}Cl_6N_2O + {}^1/_2H_2O$, das, aus der Lösung, durch Wasser gefällt werden kann, während Tetrachlordispolin $C_{11}H_7Cl_4N$ gelöst bleibt (ZORN). Das Hexachlorhydrocinchonin ist gelb, amorph, löst sich leicht in Alkohol und koncentrirten Säuren, aber nicht in Wasser und Aether.

Versetzt man eine Lösung von Hydrocinchonin in schwacher Salpetersäure allmählich mit rauchender Salpetersäure, so entsteht **Tetranitrohydrocinchonin** $C_{19}H_{20}(NO_2)_4N_2O$, das aus der Lösung durch Wasser gefällt werden kann. Es ist ein gelbes, amorphes, Pulver, das sich nicht in Alkohol, Aether und Benzol, wohl aber in koncentrirten Säuren löst (ZORN).

Mit Aethylbromid verbindet sich Hydrocinchonin bei 100° zu einer in Wasser löslichen amorphen Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O(C_2H_5Br)_2$ (?), aus welcher durch NH_3 die freie Base ausgefällt wird. Diese vereinigt sich bei 100° mit Aethylbromid zu der amorphen Verbindung $C_{19}H_{22}(C_2H_5)_2N_2O(C_2H_5Br)_2$ (?), welche von rauchender Salpetersäure in das Derivat $C_{19}H_{18}(C_2H_5)_2(NO_2)_4N_2O(C_2H_5Br)_2$ übergeführt wird (ZORN).

Tetrahydrocinchonin $C_{19}H_{26}N_2O$. *B.* Bei der Reduktion von Cinchonin mit Natriumamalgam (HESSE, *B.* 28, 1425). Bei 4—5stündigem Kochen von 10 g Cinchonin, gelöst in 300 g wasserfreiem Fuselöl, mit 30 g Natrium (NORWALL, *B.* 28, 1638). — Oel. Leicht löslich in Aether.

Nitrosotetrahydrocinchonin $C_{19}H_{25}N_3O_2 = C_{19}H_{25}(NO)N_2O$. *B.* Das Nitrit entsteht beim Durchschütteln der mit (2 Mol.) konc. KNO_2-Lösung überschichteten, ätherischen Lösung von (1 Mol.) Tetrahydrocinchonin mit (1 Mol.) fünffach normaler H_2SO_4 (NORWALL). — $C_{19}H_{25}N_3O_2.HNO_2$. Seideglänzende, gelbe Nädelchen (aus kochendem Wasser). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Aeufserst schwer löslich in Alkohol u. s. w.

Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}N_2Cl$. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches von salzsaurem Cinchonin und PCl_5 in $CHCl_3$ (KÖNIGS, *B.* 13, 286; 18, 2379). $C_{19}H_{22}N_2O + PCl_5 = C_{19}H_{21}N_2Cl + POCl_3 + HCl$. — *D.* Man giefst eine Lösung von 100 g getrocknetem Cinchoninhydrochlorid in 1200 g $CHCl_3$ auf 134 g, in $CHCl_3$ vertheiltes, PCl_5 und kocht $1-1^1/_2$ Stunden lang gelinde. Man fällt, unter Kühlung mit Wasser, mit NH_3 (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 25, 1545). Der gefällte Niederschlag wird abgesogen, dann in warmem Aether gelöst, die filtrirte Lösung verdunstet und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1985). — Breite Nadeln (aus wässrigem Alkohol); rhombische Prismen (BODEWIG, *J.* 1881, 937). Schmelzp.: 72° (KÖNIGS, *B.* 14, 1854). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$; wenig in kochendem Wasser. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$ (KÖNIGS, *B.* 14, 103). Höchst konc. HBr erzeugt Hydrobromcinchoninchlorid $C_{19}H_{22}ClBrN_2$. Bei der Reduktion mit Eisenfeile (+ verd. H_2SO_4) entstehen Desoxycinchonin und Cinchen.

Hydrobromcinchoninchlorid $C_{19}H_{22}ClBrN_2 + 2H_2O$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Cinchoninchlorid in (9 Thln.) HBr (spec. Gew. = 1,49) bei —17° mit HBr-Gas und lässt die Lösung einige Tage stehen (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 25, 1546). Zur Reinigung stellt man das Nitrat dar. — Krystalle (aus Alkohol). Beim Erhitzen mit HJ auf 250° entsteht Oktohydrocinchen $C_{19}H_{28}N_2$.

Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$. *B.* Bei längerem Kochen von Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$ mit alkoholischem Kali (KÖNIGS, *B.* 14, 1854). Beim Kochen von Cinchonidinchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$ mit alkoholischem Kali (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1987; 18, 1219). — *D.* Man kocht 1 Thl. Cinchoninchlorid 24 Stunden lang mit 1 Thl. KOH und 4—5 Thln. absol. Alkohol, verjagt dann den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung und löst den Rückstand in 1 Thl. Weinsäure und 1 Thl. kochendem Wasser. Das beim Erkalten auskrystallisirende Salz wird durch Soda zerlegt und das freie Cinchen erst aus Aether und dann aus Ligroïn umkrystallisirt (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1985). — Blättchen (rhombische Krystalle aus

Ligroïn) (FRIEDLÄNDER, *J.* 1882, 366; GRÜNLING, *B.* 18, 1220). Schmelzp.: 123—125°. Brechungsvermögen: MILLER, ROHDE, *B.* 28, 1076. Verflüchtigt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 220°, in Apocinchen $C_{19}H_{19}NO$, NH_3 und Methylchlorid. Liefert, beim Behandeln mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4, Cinchoninsäure und einem Körper, aus welchem, durch Bromwasser, Tribromoxylepiden $C_{10}H_6Br_3NO$ ausgefällt wird. Liefert, mit verd. Essigsäure bei 200°, Lepidin (KÖNIGS, *B.* 23, 2677). Beim Erhitzen mit wässriger H_3PO_4 auf 175° entstehen Merochinen $C_9H_{15}NO_2$ und Lepidin. Mit Brom entstehen zwei Bromide $C_{19}H_{20}N_2.Br_2$. — $(C_{19}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 120°) (COMSTOCK, KÖNIGS).

Jodmethylat $C_{19}H_{20}N_2.CH_3J$. *B.* Bei eintägigem Stehen von 1 Thl. Cinchen mit 2 Thln. CH_3J und 0,5 Thln. Holzgeist (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 1221). — Monokline Tafeln (aus Holzgeist). Schmilzt bei 186° unter Bräunung. Schwer löslich in Wasser, kaum löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol und in verdünnten Säuren. — $(C_{19}H_{20}N_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Glänzende, rothgelbe Kryställchen (aus verdünnter Salzsäure). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Cinchenbromid $C_{19}H_{20}N_2.Br_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Cinchen in 10 Thln. $CHCl_3$ mit trocknem Brom, gelöst in (10 Vol.) $CHCl_3$ (C., K., *B.* 19, 2858), entstehen 2 Bromide, die man in heifser, verdünnter Bromwasserstoffsäure löst (C., K., *B.* 20, 2512). Beim Erkalten scheidet sich das Salz des α-Dibromids aus.

a. α-Dibromid. Monokline (MUTHMANN, *B.* 20, 2513) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 115°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Dehydrocinchen. — Das Nitrat krystallisirt.

b. β-Dibromid. Trimetrische, sphenoïdisch-hemiëdrische (MUTHMANN, *B.* 20, 2513) Krystalle. Schmelzp.: 133—134°. Liefert, mit alkoholischem Kali, Dehydrocinchen. — Das Nitrat scheidet sich gelatinös aus.

Dihydrocinchen $C_{19}H_{22}N_2$. a. ω-Dihydrocinchen. Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Apocinchens (KÖNIGS, *B.* 27, 1504). *B.* Bei 36stündigem Kochen von Cinchotinchlorid mit (1 Thl.) KOH und (4—5 Thln.) absol. Alkohol (KÖNIGS, HÖRLIN, *B.* 27, 2291). — Schmelzp.: 145°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Phosphorsäure (von 25%), in Lepidin $C_{10}H_9N$ und Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2$.

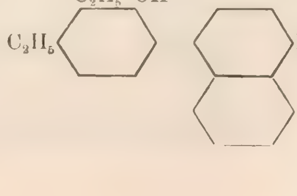
b. m-s-Dihydrocinchen, Desoxycinchonin. *B.* Entsteht, neben Cinchen, bei 48stündigem Stehen, unter Umschütteln, von 4 g krystallisirtem Cinchoninchlorid, gelöst in 8 ccm Vitriolöl + 80 ccm H_2O, mit 4 g Eisenfeile (KÖNIGS, *B.* 28, 3145). Man fällt die filtrirte Lösung mit Soda und kocht den, nach dem Erkalten, abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag mit Alkohol aus. Der Rückstand nach Verjagung des Alkohols wird mit Aether aufgenommen, der Aether wird verjagt, und der Rückstand in 40 ccm heifser Weinsäurelösung (von 10%) gelöst. Bei 12stündigem Stehen scheidet sich nur Cinchentartrat aus. — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90—92°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (+ H_2SO_4) entsteht die Verbindung $C_{18}H_{20}N_2O_2$. — $C_{19}H_{22}N_2.2HCl.PtCl_4$. Rothgelbe Warzen. Schwer löslich.

Verbindung $C_{18}H_{20}N_2O_2$. *B.* Bei der Oxydation von Desoxycinchonin mit $KMnO_4$ (+ H_2SO_4), unter Kühlung (KÖNIGS, *B.* 28, 3146).

Aethylester $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_{18}H_{19}N_2O_2.C_2H_5$. *B.* Aus der Verbindung $C_{18}H_{20}N_2O_2$ mit alkoholischer Salzsäure (KÖNIGS). — $(C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Hellgelbe Flocken.

Oxycinchen $C_{19}H_{20}N_2O$. *B.* Bei 3—4stündigem Kochen von (1 Thl.) Hydrobromoxycinchen mit (1 Thl.) Kali und (4 Thln.) Alkohol (KÖNIGS, *B.* 23, 2670). — Amorph. Schmelzp.: 100—110°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in heifsem Wasser und in Ligroïn. Bei längerem Kochen mit konc. HBr entsteht Apochinen $C_{19}H_{29}NO_2$. Liefert, beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 200°, p-Aminolepidin $C_{10}H_{10}N_2$. — $C_{19}H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$ (bei 120°). Schwer lösliche Blättchen.

Hydrobromoxycinchen $C_{19}H_{21}BrN_2O$. *B.* Bei zweiwöchentlichem Stehen einer bei −17° mit HBr gesättigten Lösung von (50 g) krystallisirtem Chinen in (300 ccm) Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (KÖNIGS, *B.* 23, 2669). — Schmelzp.: 180—190°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Aether, leichter in $CHCl_3$. Beim Kochen mit Kali entsteht Oxycinchen. — $C_{19}H_{21}BrN_2O.2HBr$. Schwefelgelbe Krystalle. Schmelzpunkt: 160—170°.

Apocinchen $C_{19}H_{19}NO$ =  N (?). *B.* Beim Erhitzen von

Cinchen mit koncentrirter Salzsäure auf 220° (Königs, *B.* 14, 1855). $C_{19}H_{20}N_2 + H_2O = C_{19}H_{19}NO + NH_3$. Aus Aminoapocinchen, durch Austausch von NH_2 gegen H (Königs, *B.* 27, 903). — *D.* Man erhitzt 8—10 g Cinchen mit 40—50 ccm Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) auf 180—190° (Comstock, Königs, *B.* 18, 1226; 20, 2675). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 209—210°. Verflüchtigt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Cinchoninsäure, CO_2, wenig Essigsäure u. a. Säuren. Löslich in Säuren und Alkalien; wird aus der alkalischen Lösung durch CO_2 gefällt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxyapocinchen. Die Verbindungen mit Säuren werden durch Wasser zerlegt. Die Aether des Apocinchens entstehen beim Kochen von Apocinchen mit Alkyljodiden und Kali. Aus Apocinchen und C_2H_5J — ohne Zusatz von Kali — entsteht aber nur Apocinchenhydrojodid. Die Aether des Apocinchens werden von Chromsäuregemisch zu Cinchoninsäure oxydirt, während beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Säuren $C_nH_{2n-21}NO_8$ entstehen.

Salze: Comstock, Königs, *B.* 20, 2676. — Das salzsaure Salz ist krystallinisch und ziemlich schwer löslich in Wasser. — $(C_{19}H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt gegen 235° unter Zersetzung. — $C_{19}H_{19}NO.HBr$. Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 256°. — $C_{19}H_{19}NO.HJ$ (bei 100°).

Methyläther $C_{20}H_{21}NO = C_{19}H_{18}NO.CH_3$. *B.* Bei 10stündigem Kochen von 20 g Apocinchen mit 43 ccm Methylalkohol, 4,3 g KOH und 10,8 g CH_3J (Comstock, Königs, *B.* 18, 2380). Man behandelt das Produkt mit Aether, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und Natronlauge und lässt sie über festem Kali stehen. Dann destillirt man die abfiltrirte ätherische Lösung ab und versetzt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 15 Vol. H_2O). Das auskrystallisirte Sulfat wird durch ein Alkali zerlegt. — Flüssig. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. — $C_{20}H_{21}NO.HCl + \frac{1}{2}H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 198°. — Das Sulfat ist schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure, ziemlich leicht in Wasser.

Aethyläther $C_{21}H_{23}NO = C_{19}H_{18}NO.C_2H_5$. Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 70—71° (Comstock, Königs). Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 130—140°, in C_2H_5Cl und Apocinchen. Wird von angesäuerter Chamäleonlösung in eine Säure $C_{19}H_{15}NO_4$ umgewandelt.

Acetylapocinchen $C_{21}H_{21}NO_2 = C_{19}H_{18}NO.C_2H_3O$. *B.* Bei 4—5stündigem Kochen von 3 g Apocinchen mit 12 ccm Essigsäureanhydrid (Comstock, Königs, *B.* 20, 2677). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 118—119°.

Bromapocinchen $C_{19}H_{18}BrNO$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Apocinchenhydrobromid (in 1 Vol. Eisessig + 1 Vol. $CHCl_3$) mit einer Lösung von Brom (in Eisessig + $CHCl_3$) (Comstock, Königs, *B.* 20, 2678). — Schmelzp.: 186—188°. Ziemlich schwer löslich in Aether und Ligroïn, ziemlich leicht in absolutem Alkohol und CS_2, leicht in Natronlauge. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Natriumäthylat. Beim Behandeln mit CrO_3 und sehr verdünnter Schwefelsäure entstehen $CHBr_3$ und Cinchoninsäure. — Das Hydrobromid schmilzt gegen 215—216° unter Zersetzung.

Dibromapocinchenäthyläther $C_{21}H_{21}Br_2NO = C_{19}H_{16}Br_2NO.C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g Apocinchenäthyläther in 15 ccm trocknes Brom, unter Abkühlung (Comstock, Königs, *B.* 20, 2679). Man entfernt das freie Brom durch $NaHSO_3$, löst das Produkt in warmem, ammoniakhaltigem Weingeist und versetzt die Lösung mit Wasser bis zur Trübung. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden mit verdünnter H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4, 15 Vol. H_2O) ausgekocht und dann mit Aether, unter Zusatz von verdünnter Natronlauge und etwas Alkohol, behandelt. Im Natron löst sich freies Dibromapocinchen. Die ätherische Lösung verdunstet man und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Aether und Alkohol um. — Schmelzp.: 116—118°. Unlöslich in Natronlauge.

Oxyapocinchen $C_{19}H_{19}NO_2$. *B.* Bei energischem Schmelzen von 6 g Apocinchen mit 50 g KOH und 10—15 ccm Wasser (Königs, *B.* 14, 1858; *B.* 20, 2685) oder mit 8 Thln. Natron (Comstock, Königs, *B.* 18, 2385). Man zerlegt die Schmelze durch verd. H_2SO_4, kocht den Niederschlag dreimal mit stark verdünnter H_2SO_4 aus und krystallisirt ihn aus viel Alkohol um. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 267°. Sublimirt unzersetzt. Kaum löslich in verdünnten Säuren; leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren, selbst CO_2, fällbar.

Acetylderivat $C_{21}H_{21}NO_3 = C_{19}H_{18}NO_2.C_2H_3O$. Schmelzp.: 201—203° (Comstock, Königs, *B.* 20, 2685).

Methylapocinchensäure $C_{19}H_{17}NO_8 = CH_3O.C_{17}H_{13}N.CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von schwefelsaurem Apocinchenmethyläther mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol.

Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,38 und 5 Vol. Wasser) (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 2383). Man übersättigt die Lösung mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Dann wird die alkalische Lösung nahezu mit HNO_3 neutralisirt und mit wenig Essigsäure angesäuert. — Krystalle (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, in Alkalien und Säuren.

Aethylapocinchensäure $C_{20}H_{19}NO_3 + H_2O = C_2H_5O.C_{17}H_{13}N.CO_2H + H_2O$. *B.* Beim Kochen von schwefelsaurem Apocinchenäthyläther mit verdünnter HNO_3 (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 18, 2384). — Krystallisirt, aus starkem Alkohol, in wasserfreien Nädelchen, aus verdünntem Alkohol mit $1H_2O$. Schmilzt, in wasserhaltigem Zustande, bei 124—126°, im wasserfreien Zustande aber bei 161—162°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Alkalien und Säuren. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 130° erfolgt Spaltung in CO_2, C_2H_5Cl und Homoapocinchen $C_{17}H_{15}NO$.

Salze: COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2680. — $Ag.C_{20}H_{18}NO_3$. Flockiger Niederschlag, der nach einigem Erwärmen krystallinisch wird. — $(C_{20}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag aus strohgelben, feinen Nadeln bestehend. Wandelt sich, beim Erwärmen, in kleine, kompakte, orangefarbene Krystalle um.

Säure $C_{19}H_{15}NO_4$ (?). *B.* Entsteht, neben Aethylapocinchensäure, beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Apocinchenäthyläther in 250 Thln. Wasser und etwas H_2SO_4, mit einer 4procentigen schwefelsäurehaltigen Lösung von 3,5 g $KMnO_4$ (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2683) — Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 230°. Löslich in überschüssigen, verdünnten Mineralsäuren. Zerfällt bei 240° in CO_2 und einen **Körper** $C_{17}H_{13}NO_2$, der aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden Nädelchen krystallisirt, gegen 223° schmilzt und sich in verdünnten Säuren, Alkalien und in heifser Soda löst.

Homoapocinchen $C_{17}H_{15}NO + xH_2O$. *B.* Bei 5—6stündigem Kochen von 1 Thl. Aethylapocinchensäure mit 20 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2682). $C_{20}H_{19}NO_2 + HBr = CO_2 + C_2H_5Br + C_{17}H_{15}NO$. Man löst den Niederschlag in wenig überschüssiger Natronlauge und fällt die Lösung durch CO_2. — Krystalle (aus Alkohol von 60%). Wird bei 125—130° wasserfrei und schmilzt dann bei 184—185°. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in trockenem Aether, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, sehr leicht in verdünnter Natronlauge. — $C_{17}H_{15}NO.HBr + H_2O$. Gelbe, glänzende Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 221—222°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dehydrocinchonin $C_{19}H_{20}N_2O$. *B.* Bei 16—20 Stunden langem Kochen von 1 Thl. Cinchonindibromid mit 2 Thln. KOH und 30 Thln. Alkohol (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 19, 2856; vgl. H. STRECKER, *A.* 123, 380). Man behandelt das Produkt mit einer zur Lösung ungenügenden Menge verdünnter HCl, fällt die filtrirte Lösung durch NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Schmelzp.: 202—203°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Kaum löslich in Wasser und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, ziemlich leicht in Aether und in heifsem Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 und $POCl_3$, Dehydrocinchoninchlorid $C_{19}H_{19}N_2Cl$. Liefert mit konc. HBr, in der Kälte, Hydrobromdehydrocinchonin $C_{19}H_{21}BrN_2O$. Zerfällt, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ (+ H_2SO_4), in CO_2 und Cinchotenin. — $C_{19}H_{20}N_2O.HBr$ (bei 130°). Prismen.

Hydrobromdehydrocinchonin $C_{19}H_{21}BrN_2O$. *B.* Bei 8tägigem Stehen von Dehydrocinchonin mit HBr (bei — 17° gesättigt) (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2524). — Krystalle. Schmilzt, unter Bräunung, gegen 235°. — Das Hydrobromid krystallisirt.

Dehydrocinchonindibromid $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$ (oder $C_{19}H_{18}Br_2N_2O$?). *B.* Aus Dehydrocinchonin, gelöst in 15 Thln. eines Gemisches aus (3 Thln.) $CHCl_3$ und (1 Thl.) Alkohol, mit 1 Mol. Brom, gelöst in 8 Thln. $CHCl_3$ (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 25, 1544). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Leicht löslich in Holzgeist, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in Aether und Ligroïn. — $C_{19}H_{20}Br_2N_2O.HBr$. Täfelchen.

Dehydrocinchoninchlorid $C_{19}H_{19}N_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Dehydrocinchonin mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 50° (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 19, 2857). Man versetzt das Produkt mit Wasser, dann mit NH_3, löst den gebildeten Niederschlag in Benzol, koncentrirt die Benzollösung und bringt sie dann in ein Kältegemisch. Man lässt die erstarrte Masse luftwarm werden, saugt dann ab, trocknet das Ausgeschiedene auf Thon, löst es in möglichst wenig Benzol und fällt partiell mit Ligroïn, wobei der erste Niederschlag entfernt wird. — Schmelzp.: 148—149°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$ und Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Zerfällt, durch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali, in Dehydrocinchen $C_{19}H_{18}N_2$ und HCl.

Dehydrocinchen $C_{19}H_{18}N_2 + 3H_2O$. *B.* Man kocht 16 Stunden lang 1 Thl. Dehydrocinchoninchlorid $C_{19}H_{19}ClN_2$ oder α- oder β-Cinchenbromid $C_{19}H_{20}N_2Br_2$ mit 1 Thl. KOH und 6 Thln. Alkohol (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 19, 2857). Man stellt das saure Tartrat

des Dehydrocinchens dar, zerlegt dieses durch Soda und krystallisirt die freie Base aus verdünntem Alkohol um. — Lange Nadeln. Schmilzt gegen 60°. Verliert im Vakuum, über H_2SO_4, das Krystallwasser und wird harzig. Brechungsvermögen: MILLER, ROHDE, *B.* 28, 1077. — $C_{19}H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4$. Sehr schwer lösliche, hellrothe Tafeln. — $C_{19}H_{18}N_2$. 2HBr. Kleine Prismen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Dehydrocinchendibromid $C_{19}H_{18}N_2.Br_2$. *B.* Aus (5 g) Dehydrocinchen, gelöst in (50 ccm) $CHCl_3$, und Brom, gelöst in (10 Vol.) $CHCl_3$ (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 25, 1549). — $C_{19}H_{18}N_2.Br_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 140°). Schmilzt oberhalb 280°.

Oktohydrocinchen $C_{19}H_{28}N_2$. *B.* Bei 9stündigem Erhitzen auf 240—250° von (2 g) Hydrobromcinchoninchlorid mit (200 ccm) HJ (spec. Gew. = 1,96) (C., K., *B.* 25, 1547). Man stellt zur Reinigung das $CdCl_2$-Doppelsalz dar und krystallisirt dieses aus sehr verd. HCl um. — Oel. — $C_{19}H_{28}N_2.2HCl.CdCl_2 + H_2O$. Krystalle. Schmelzp.: 140—150°. — $C_{19}H_{28}N_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 130°). Gelbrother, krystallinischer Niederschlag.

α-Oxycinchonin $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Einwirkung warmer, verd. Schwefelsäure auf Cinchonin (JUNGFLEISCH, LÉGER, *J.* 1889, 2019). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 252°. Für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = +182,56°$. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.HCl + H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 230°. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.HBr + H_2O$. Schmelzp.: 230°. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.HJ + H_2O$. Schmelzp.: 230°. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

Methylderivate $C_{19}H_{22}N_2O_2.CH_3J$. Blättchen; Schmelzp.: 241—242° (J., L., *J.* 1889, 2019). — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2CH_3J$. Gelbe Prismen. Schmilzt gegen 241° unter Zersetzung.

Aethylderivate. $C_{19}H_{22}N_2O_2.C_2H_5Br$. Nadeln. Schmelzp.: 243°. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2C_2H_5Br + H_2O$. Prismen. Schmelzp.: 210° (J., L.). — $C_{19}H_{22}N_2O_2.C_2H_5J + H_2O$. Schmilzt, wasserfrei, bei 251°. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.2C_2H_5J$. Gelbe Prismen. Schmelzp.: 240°.

Diacetylderivat. Harzartig. Schmelzp.: 80—85° (J., L.). — $C_{19}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$. $2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Nadeln.

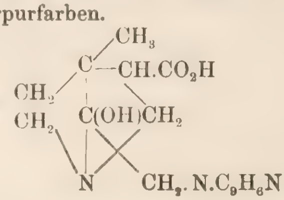
α-Oxycinchonin $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *B.* Siehe Cinchonibin. Prismatische Nadeln (JUNGFLEISCH, LEGER, *Bl.* 49, 748). Für die Lösung (von 1%) in Alkohol ist $[\alpha]_D = +182,56°$. Unlöslich in Aether, löslich in verdünntem Alkohol. — Das Hydrochlorid ist sehr leicht löslich.

β-Oxycinchonin $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *B.* Siehe Cinchonibin. Nadeln (JUNGFLEISCH, LEGER, *Bl.* 49, 748). Unlöslich in Aether, löslich in verdünntem Alkohol. Für die Lösung (von 1%) in Alkohol ist $[\alpha]_D = +187,14°$. — Das Hydrochlorid ist sehr leicht, das Succinat wenig löslich.

Nach SCHÜTZENBERGER (*A.* 108, 347) entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Cinchonin ein Oxycinchonin $C_{20}H_{22}N_2O_2$.

Base $C_{16}H_{18}N_2O_5$. *B.* Beim Behandeln von Cinchonin mit Salpetersäure (WEIDEL, *J.* 1875, 770). — *D.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Chinolsäure (s. d.) liefert, beim Stehen, Cinchoninsäure, etwas Cinchomeronsäure u. s. w. Das Filtrat von diesen Krystallen wird mit NH_3 neutralisirt und durch $AgNO_3$ gefällt. Man zerlegt den Niederschlag durch HCl und erhält zunächst Cinchoninsäure und Cinchomeronsäure. Die Mutterlauge davon scheidet, nach 6 Monaten, Krystalle des salzsauren Salzes der Base ab, die man aus stark salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. — Die freie Base reducirt, in der Wärme, sehr leicht FEHLING'sche Lösung. — $C_{16}H_{18}N_2O_5.HCl$. Krystallpulver, sehr löslich in Wasser. — $C_{16}H_{18}N_2O_5.2HCl.PtCl_4$ (bei 110°). Gelber, flockiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. Schwer löslich in Wasser. — $C_{16}H_{18}N_2O_5.HNO_3$. Ziemlich grofse Prismen; sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{16}H_{18}N_2O_5)_2.H_2SO_4$ (bei 110°). Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Cinchonetin. *D.* Man kocht Cinchonin mit verdünnter Schwefelsäure und PbO_2, bis die Lösung durch Alkalien nicht mehr gefällt wird, dann entfernt man die gelöste Schwefelsäure durch $PbCO_3$ und in Lösung gegangenes Blei durch H_2S (MARCHAND, *Berz. Jahresb.* 25, 508). — Tiefviolette Masse; löslich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe, unlöslich in Aether. Wird mit Alkalien purpurfarben.

Cinchotenin $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$ =  . *B.* Entsteht,

neben Ameisensäure, beim Behandeln von Cinchonin mit $KMnO_4$ (WILLM, CAVENTOU, *A. Spl.* 7, 249; HESSE, *A.* 176, 232; SKRAUP, *A.* 197, 376) unterhalb 8° (RATZ, *M.* 15, 787). Bei der Oxydation, unter Kühlung, von Dehydrocinchonin mit $KMnO_4$ (+ H_2SO_4) (KÖNIGS, *B.* 28, 1988). — *D.* Je 100 ccm einer Lösung von 200 g Cinchonin in 2 l Wasser und 90 g H_2SO_4 werden, unter Abkühlung, mit 285 ccm einer 5 procentigen Chamäleonlösung versetzt und die filtrirte Lösung mit Natron gefällt. Das alkalische Filtrat (von 200 g Cinchonin) wird nahezu mit H_2SO_4 und dann völlig mit CO_2 neutralisirt, auf $1^1/_2$ l eingedampft und mit dem $1^1/_2$ fachen Vol. Alkohol gefällt. Das vom Kaliumsulfat getrennte Filtrat dunstet man ein und krystallisirt das ausgeschiedene Cinchotenin aus Wasser um. Durch Versetzen der wässrigen Lösung mit $PbCO_3$ und Einleiten von H_2S wird die Lösung entfärbt (SKRAUP). — Nadeln oder glänzende Blätter. Schmelzp.: 197—198° (S.). Hält $3^1/_2 H_2O$ (?) (S.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. Löslich in Säuren und Alkalien; wird aus der Lösung in Barytwasser durch CO_2 völlig ausgefällt. Rechtsdrehend; für die Lösung in 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%) und p = 2 ist $[\alpha]_D = 135{,}48°$ (H.). Die wässrige Lösung wird von Bleiessig schwach gefällt; mit $CuSO_4$ und $AgNO_3$ entstehen Fällungen. Wird von $KMnO_4$, in der Kälte, nicht angegriffen, leicht in der Wärme. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Cincholoiponsäure. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht das Chlorid $C_{18}H_{19}ClN_2O_2$. Bei 30 stündigem Kochen mit verd. Essigsäure entsteht ein Produkt, dessen Phenylhydrazinderivat $C_{14}H_{26}N_4O_2$ gegen 286°, unter Zersetzung, schmilzt (MILLER, ROHDE, *B.* 28, 1072). — $C_{18}H_{20}N_2O_3.2HCl.PtCl_4$. Grofse, orangegelbe Prismen (S.). — $C_{18}H_{20}N_2O_3.2HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln (HESSE, *B.* 11, 1984).

Aethyläther $C_{20}H_{24}N_2O_3 = C_{18}H_{19}N_2O_3.C_2H_5$. *B.* Man sättigt, unter Kühlung, eine Lösung von 5 g Cinchotenin in 500 ccm absol. Alkohol mit HCl-Gas, kocht $^3/_4$ Stunden lang, sättigt wieder, unter Kühlung, mit HCl-Gas und destillirt den Alkohol im Vakuum ab; es scheidet sich dann das Dihydrochlorid ab (RATZ, *M.* 15, 788). — Nädelchen. Schmelzp.: 210,5°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser und Benzol. Verbindet sich mit 1, $1^1/_2$ und 2 Mol. C_2H_5J. Mit Benzoylchlorid entsteht Benzoylcinchoteninäthyläther. — $C_{20}H_{24}N_2O_3.2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 235° unter Zersetzung (SKRAUP, *M.* 15, 171). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. — $C_{20}H_{24}N_2O_3.2HCl.PtCl_4$. Gelbe, prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 200°.

Jodäthylat $C_{22}H_{29}JN_2O_3 = C_{20}H_{24}N_2O_3.C_2H_5J$. *B.* Bei 1—2 stündigem Erwärmen auf 90° von (1 Mol.) Cinchoteninäthyläther mit (1 Mol.) C_2H_5J und etwas Alkohol (RATZ, *M.* 15, 792). — Plättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 212—213°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und heifsem Wasser.

Sesquijodäthylat $(C_{20}H_{24}N_2O_3)_2.3C_2H_5J$ (bei 100°). *B.* Bei 2 stündigem Erhitzen auf 95° von (1 Mol.) Cinchoteninäthyläther mit (4 Mol.) C_2H_5J (RATZ). — Hochgelbe Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmilzt bei 183° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in $C_{20}H_{24}N_2O_3.C_2H_5J$ und $C_{20}H_{24}N_2O_3.2C_2H_5J + H_2O$.

Dijodäthylat $C_{20}H_{24}N_2O_3.2C_2H_5J + H_2O$. *B.* Beim Kochen von $(C_{20}H_{24}N_2O_3)_2.3C_2H_5J$ mit Wasser (RATZ). — Tiefgelbe, seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 154°. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether.

Acetylcinchotenin $C_{20}H_{22}N_2O_4 = C_{18}H_{19}N_2O_3.C_2H_3O$. Oel (RATZ, *M.* 15, 797). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{20}H_{22}N_2O_4.2HCl$. Mikroskopische Kügelchen (aus Alkohol + Aether). Schmilzt bei 183—184° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Benzoylderivat $C_{25}H_{24}N_2O_4 = C_{18}H_{19}N_2O_3.C_7H_5O$. Flocken. Schmelzp.: 85° (RATZ, *M.* 15, 798). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — $C_{25}H_{24}N_2O_4.HCl + H_2O$. Amorphes Pulver (aus Alkohol + Aether). Schmilzt bei 197° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Benzoylcinchotenin $C_{25}H_{24}N_2O_4 + 3H_2O = C_{18}H_{19}N_2O_3.C_7H_5O + 3H_2O$ (isomer mit obigem). *B.* Bei allmählichem Eintröpfeln, unterhalb 10°, von überschüssiger Chamäleonlösung (von 4%) in die Lösung von (9 g) salzsaurem Benzoylcinchonin in (10 ccm) H_2SO_4 (von 10%) und (60 ccm) Wasser (SKRAUP, *M.* 16, 167). Man kocht den abfiltrirten Niederschlag mit Alkohol (von 50%) aus und dampft die alkoholische Lösung auf $^1/_3$ Vol. ein. — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 175—178°. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in heifsem, absol. Alkohol oder Wasser, leicht in heifsem, verd. Alkohol, sehr leicht in Säuren und Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, wie auch beim Erhitzen mit konc. HCl auf 140°, in Benzoësäure und Cinchotenin. — $C_{25}H_{24}N_2O_4.2HCl$ (bei 110°). Krystallinische Flocken.

Aethyläther $C_{27}H_{28}N_2O_4 = C_{25}H_{23}N_2O_4.C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von (2 g) Cinchoteninäthyläther mit (4 g) Benzol und (2 g) Benzoylchlorid (SKRAUP). Man erwärmt, versetzt mit 3 ccm mit HCl-Gas gesättigtem Alkohol und viel Aether, schüttelt den erhaltenen Niederschlag mit 4 g Alkohol, und zersetzt das ausgeschiedene Hydrochlorid durch Soda. — Harz. Erhärtet beim Stehen. Spaltet, bei 4stündigem Erhitzen mit H_2SO_4 auf 140°, Benzoësäure ab. — $C_{27}H_{28}N_2O_4.HCl$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des sauren Salzes auf 120° (SK.). — Schmelzp.: 120°. — $C_{27}H_{28}N_2O_4.2HCl$. Krystalle. Verliert bei 120° 1 Mol. HCl.

Chlorid $C_{18}H_{19}ClN_2O_2 = C_{17}H_{19}NO.CO.Cl$. *B.* Bei 2—4stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Thl.) Cinchotenin mit (2—5 Thln.) PCl_5 und $CHCl_3$ (oder $POCl_3$) (FORTNER, RATZ, *M.* 16, 63). Man giefst auf Eis und extrahirt das mit NH_3 übersättigte Produkt mit Aether. — Gummiartig. — $C_{18}H_{19}ClN_2O_2.2HCl.PtCl_4$.

Benzyldioxycinchotenin $C_{25}H_{26}N_2O_5 = C_{18}H_{19}N_2O_5.CH_2.C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2,5 g Cinchoninchlorbenzylat in 50 ccm Wasser mit 100 ccm H_2SO_4 (von 1%) und dann bei 0° mit 80 ccm $KMnO_4$-Lösung (von 5%) (CLAUS, *A.* 269, 243). — Kleine glänzende Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 278°. Fast unlöslich in Wasser, in kaltem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $C_{25}H_{26}N_2O_5.2HCl + H_2O$. Glänzende Nadeln. — $C_{25}H_{26}N_2O_5.2HCl.HgCl_2$. Nadeln. — $C_{25}H_{26}N_2O_5.2HCl.PtCl_4$. Gelber Niederschlag; kleine, gelbröthliche Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 290—291°. — $C_{25}H_{26}N_2O_5.HNO_3 + 2H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 178°. — $C_{25}H_{26}N_2O_5.H_2SO_4 + xH_2O$. Glänzende Nädelchen.

Dijodmethylat $C_{25}H_{26}N_2O_5.2CH_3J$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 205° (CLAUS, *A.* 269, 246). Krystallisirt, aus Wasser, mit $3\frac{1}{2}H_2O$ und schmilzt dann bei 198°, unter Zersetzung.

Dibromäthylat $C_{25}H_{26}N_2O_5.2C_2H_5Br$. Hellgelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210° (CLAUS).

Cincholoiponsäure $C_8H_{13}NO_4 + H_2O = NH\left\langle\begin{matrix}CH_2 \quad\quad\quad CH_2.CH_2 \\ C(CH_3,CO_2H).CH.CO_2H\end{matrix}\right. + H_2O$

$$= CO_2H.CH\left\langle\begin{matrix}CH(CO_2H).CH.CH_3 \\ CH_2.CH_2.NH\end{matrix}\right. + H_2O = NH\left\langle\begin{matrix}CH_2 \quad\quad CH_2 \\ CH_2.CH(CO_2H)\end{matrix}\right\rangle CH.CH_2.CO_2H + H_2O.$$

B. Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Oxydation von Cinchonin durch CrO_3 (und verdünnte H_2SO_4) (SKRAUP, *M.* 9, 786). Man fällt das Chromoxyd durch Kochen mit Kalilauge und neutralisirt das Filtrat mit H_2SO_4. Die Mutterlauge vom auskrystallisirten Kaliumsulfat fällt man mit überschüssigem Alkohol, giebt zum Gemische Vitriolöl und schüttelt, bis der Niederschlag rein weifs geworden ist. Man filtrirt, verjagt aus dem Filtrate den Alkohol und neutralisirt den Rückstand mit $PbCO_3$. Man reinigt das erhaltene Produkt durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Man zerlegt das Bleisalz durch H_2S, bindet die freie Säure an HCl und zerlegt das Hydrochlorid durch die theoretische Menge Ag_2O. Entsteht auch bei der Oxydation von Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2$, Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4$ (SKRAUP, *M.* 10, 44), oder Cinchotenidin $C_{18}H_{22}N_2O_3$ (SCHNIDERSCHITSCH, *M.* 10, 58) durch CrO_3 und verdünnte H_2SO_4 (SKRAUP). Entsteht, neben Chininsäure, bei der Oxydation von Chitenidin mit CrO_3 und verd. H_2SO_4 (WÜRSTL, *M.* 10, 70). Entsteht, neben Cinchoninsäure, beim Kochen von Cinchotenin mit Chromsäuregemisch (SKRAUP, *M.* 16, 175). Bei der Oxydation von Merochinen mit CrO_3 (KÖNIGS, *B.* 28, 1986) oder mit $KMnO_4$-Lösung (von 2%), unter Kühlung (KÖNIGS, *B.* 28, 3150). — *D.* Durch Oxydation von Cinchonin erst mit $KMnO_4$, und dann mit CrO_3. Nach Entfernung der Cinchoninsäure stellt man das Baryumsalz dar und reinigt es durch Fällen der heifsen, wässrigen Lösung mit Alkohol. Man behandelt das ausgeschiedene Barytsalz 2—3 Mal mit heifsem Alkohol (von 50%), zerlegt es durch H_2SO_4, und fällt die filtrirte Lösung durch HCl. Man wäscht das ausgeschiedene HCl-Salz der Cincholoiponsäure mit konc. HCl (SKRAUP, *M.* 17, 366). — Krystallisirt, beim Verdunsten der wässrigen Lösung an der Luft, in dicken, monoklinen(?) Prismen. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 125—127° unter Gasentwickelung. Die bei 120—125° getrocknete Säure schmilzt bei 221—222° (SCHN.). Sehr leicht löslich in Wasser. Unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in säurehaltigem Alkohol. Schwach rechtsdrehend. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat des Cincholoiponsäureanhydrids. Beim Erhitzen von cincholoiponsaurem Blei mit Zinkstaub entsteht eine kleine Menge Pyridin und vielleicht etwas Pikolin. Liefert ein Nitrosoderivat. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 265° entstehen NH_3, 4-Methylpyridin und zwei Methylpyridincarbonsäuren. Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit PCl_5 auf 125°, und Eintragen des Produktes in Wasser entsteht eine gelbe, in Alkohol sehr leicht lösliche Verbindung $C_{27}H_{30}Cl_{11}P_5N_3$ (?) (SKRAUP, *M.* 17,

374). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in der Kälte, entsteht Loiponsäure. Bei der Destillation eines innigen Gemenges von salzsaurer Cincholoiponsäure und Kalk entstehen H_2O, NH_3, eine Base $C_7H_{15}N$ (Aethyl- oder Dimethylpiperidin) und Tetramethylpyrrol (SK., *M.* 17, 384). Wird, beim Erhitzen mit HJ, nicht verändert. Verhalten gegen Benzoylchlorid: SCHNIDERSCHITSCH. — $Pb(C_8H_{12}NO_4)_2$. Pulver. In jedem Verhältniss löslich in Wasser. — $C_8H_{13}NO_4.HCl$. Sehr kleine, weingelbe, trimetrische (LIPPITSCH, *M.* 9, 797). Prismen und Tafeln. Schmilzt, unter Verlust von HCl, bei 192—194°. Rechtsdrehend; für eine 4,1 procentige, wässrige Lösung und bei t° = 18,7° ist $[\alpha]_D$ = 34,4°. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in HCl.

Diäthylester $C_{12}H_{21}NO_4 = C_8H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. — $C_{12}H_{21}NO_4.HCl$. Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 181° (SKRAUP, *M.* 17, 387). — $(C_{12}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Mikroskopische Tafeln; Blättchen (aus warmem Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Nitrosocincholoiponsäure $C_8H_{12}N_2O_5 = C_8H_{12}(NO)NO_4$. *B.* Man vermischt die Lösung von 10 Thln. cincholoiponsaurem Baryum in 50 Thln. Wasser mit einer gesättigten Lösung von 3 Thln. $NaNO_2$ und dann allmählich mit 4 Thln. Salzsäure (von 40%) (SKRAUP, *M.* 9, 793). Man lässt 12—24 Stunden stehen und schüttelt dann 15—20 Mal mit je 200 ccm Aether aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet., der Rückstand mit heifsem Wasser übergossen und mit Baryt genau neutralisirt. Man koncentrirt die Lösung des Baryumsalzes und fällt sie mit Alkohol. Aus dem Baryumsalz entfernt man eine Beimengung durch Bleizucker, entfernt dann das gelöste Blei und den Baryt durch die theoretische Menge H_2SO_4. — Trimetrische (LIPPITSCH, *M.* 9, 795), sehr kleine Prismen und Tafeln. Schmelzp.: 161—163°. Schwierig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Wird von warmer konc. HCl leicht zerlegt in salpetrige Säure und Cincholoiponsäure. — $Ba.C_8H_{10}N_2O_5$ (bei 115°). Amorph; sehr zerfliefslich. Wird, aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol gefällt.

Acetylderivat $C_{10}H_{15}NO_5 = C_8H_{12}(C_2H_3O)NO_4$. *B.* Das Anhydrid dieses Derivates entsteht beim Erwärmen von (1 Thl.) salzsaurer Cincholoiponsänre mit (10 Thln.) Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SKRAUP, *M.* 17, 372). Man erwärmt das Anhydrid mit (3 Thln.) Wasser. — Allmählich krystallinisch erstarrender Syrup. Schmelzp.: 168°. — $C_{10}H_{13}NO_5.Cu + 2H_2O$. Intensiv grüne, aus mikroskopischen Kügelchen bestehende Fällung.

Anhydrid des Acetylderivates $C_{10}H_{13}NO_4 = C_8H_{10}NO_3.C_2H_3O$. Prismen (aus absol. Alkohol + Aether). Schmilzt gegen 130—131° (SKRAUP).

Methylcincholoiponsäure $C_9H_{15}NO_4$.

Methyläthylester $C_{12}H_{21}NO_4 = C_8H_{10}(CH_3).NO_4(CH_3).C_2H_5$. *B.* Aus Methylcincholoiponsäurediäthylesterjodmethylat und Ag_2O (SKRAUP, *M.* 17, 390). — Das Platinchloriddoppelsalz schmilzt bei 197—198°. — $C_{12}H_{21}NO_4.HCl.AuCl_3$. Allmählich zu Täfelchen erstarrendes Oel. Schmilzt gegen 90—95°.

Diäthylester $C_{13}H_{23}NO_4 = C_8H_{10}(CH_3)NO_4(C_2H_5)_2$.

Jodmethylat $C_{13}H_{23}NO_4.CH_3J$. *B.* Man versetzt die unter Erwärmen bereitete, abgekühlte Lösung von 20 Thln. salzsaurem Cincholoiponsäurediäthylester in 20 g Holzgeist mit K_2CO_3 (aus 7,17 Thln. $KHCO_3$) und 11 Thln. CH_3J, lässt einige Stunden, unter Kühlung, stehen, versetzt mit ebenso viel K_2CO_3 und 20 g CH_3J, und erhitzt 1½ Stunden lang (SKRAUP, *M.* 17, 388). Man versetzt mit 4—5 Mol. $CHCl_3$, verdunstet die $CHCl_3$-Lösung und krystallisirt den Rückstand aus H_2S-Wasser um. — Feine Nadeln. Schmelzpunkt: 176°. Sublimirbar. Für die Lösung von 0,5 g in 100 ccm Wasser ist, bei t = 20°, $[\alpha]_D$ = —0,2155°. Löslich in 4 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol. Geht, beim Kochen mit Potaschelösung, in eine isomere Verbindung über. — Das Platinchloriddoppelsalz des Chlormethylats schmilzt bei 210—213°. — $C_{13}H_{23}NO_4.CH_3Cl.AuCl_3$. Goldglänzende Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 80—82°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in heifsem Wasser.

Isomere Verbindung $C_{13}H_{23}NO_4.CH_3J$. *B.* Beim Eintragen von kochender K_2CO_3-Lösung in eine kochende Lösung von Methylcincholoiponsäurediäthylesterjodmethylat (SKRAUP, *M.* 17, 391). — Prismen (aus Wassser). Schmelzp.: 120°. Für die Lösung von 0,5 g in 100 ccm Wasser ist, bei t = 20°, $[\alpha]_D$ = —0,4450°. — $(C_{13}H_{23}NO_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Gelbe, mikroskopische Körnchen; Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 216°, unter Aufschäumen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

Loiponsäure $C_7H_{11}NO_4$. *B.* Bei der Oxydation von Cinchonin, resp. Cinchotenin (SKRAUP, *M.* 17, 377). Scheidet sich aus den Mutterlaugen von der Darstellung der Cincholoiponsäure (s. d.), beim Stehen, aus. Entsteht auch, in geringer Menge, bei der Oxydation von Cincholoiponsäure mit $KMnO_4$, in der Kälte (SK.). — Prismen (aus heifsem

Wasser). Schmilzt bei 259—260° unter Zersetzung. Löslich in ca. 20 Thln. heifsem Wasser. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in heifsem Alkohol. Sehr leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Liefert ein Acetylderivat. — $C_7H_{11}NO_4.HCl$ (bei 110°). Grofse Prismen. Schmelzp.: 216—220°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in konc. HCl. — $C_7H_{11}NO_4.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Tafeln. Schmelzp.: 201—202°. Mäfsig löslich in kaltem Wasser.

Diäthylester $C_{11}H_{19}NO_4 = C_7H_9NO_4(C_2H_5)_2$. — $(C_{11}H_{19}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich (SKRAUP).

Acetylderivat $C_9H_{13}NO_5 = C_7H_{10}(C_2H_3O)NO_4$ (im Vakuum). *B.* Das Anhydrid dieses Derivates entsteht bei 3stündigem Kochen von (1 Thl.) Loiponsäure mit (10 Thln.) Essigsäureanhydrid (SKRAUP, *M.* 17, 380). Man löst das Anhydrid in wenig warmem Wasser. — Krystalle. Schmelzp.: 204°.

Anhydrid des Acetylderivates $C_9H_{11}NO_4 = C_7H_8(C_2H_3O)NO_3$. Warzen. Schmilzt gegen 161—163° (SKRAUP). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2 = CO_2H.CH\left<\begin{matrix}CH(C_2H_5).CH.CH_3\\CH_2.CH_2.NH\end{matrix}\right.$ (?). *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Oxydation von Cinchonin (SKRAUP, *M.* 9, 809), Cinchonidin oder Conchinin (SKRAUP, WÜRSTL, *M.* 10, 220) durch CrO_3 und verd. H_2SO_4. — *D.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des cincholoiponsauren Baryums wird mit dem 3—4fachen Volumen Wasser verdünnt und dann fraktionnirt mit $AuCl_3$ gefällt. Man giebt so lange $AuCl_3$ hinzu, bis die Lösung hellgelb geworden ist. Im Niederschlage befindet sich die Base $C_{13}H_{16}NO_2$ Das Filtrat wird mit $AuCl_3$ ausgefällt und das Filtrat davon sofort durch SO_2 reducirt. Man dampft das goldfreie Filtrat stark ein und fällt mit $AuCl_3$. In diesem Niederschlage befindet sich das Cincholoipon. Entsteht auch bei der Oxydation von Chinin (SKRAUP, *M.* 10, 49) oder Cinchotin (KÖNIGS, HÖRLIN, *B.* 27, 2292) durch CrO_3 (und verd. H_2SO_4). Neben Lepidin beim Erhitzen von Dihydrocinchen mit Phosphorsäure (von 25%) auf 175° (KÖNIGS, *B.* 27, 1504). — Schmilzt bei 236° unter Zersetzung. Das Cincholoipon, aus dem Sulfat durch Baryt abgeschieden, wird von HNO_3 sehr schwer angegriffen, aber leicht von $KMnO_4$, gar nicht von Natriumamalgam. Koncentrirte Salzsäure wirkt bei 210° nicht ein, ebensowenig HJ (spec. Gew. = 1,96) bei 180°. Mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 entsteht sehr langsam Cincholoiponsäure. Beim Glühen mit Zinstaub entsteht Aethkylpyridin. Liefert ein Nitrosoderivat und ein Acetylderivat. — $C_9H_{17}NO_2.HCl$. Grofse, weingelbe, trimetrische (LIPPITSCH, *M.* 9, 806) Krystalle. Schmilzt bei 198—200° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in HCl, unlöslich in Aether. — $(C_9H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3^1/_2H_2O$. Grofse, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$. Fällt aus unreinen Lösungen als ein allmählich erstarrendes Oel aus. Glänzende, gelbe Blättchen. Schmilzt bei 203° unter Gasentwickelung. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{21}NO_2 = C_9H_{16}NO_2.C_2H_5$. Prismen (SKRAUP, *M.* 16, 177). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{11}H_{21}NO_2$. HCl. — Das Goldchloriddoppelsalz schmilzt bei 100—102°.

Nitrosocincholoipon $C_9H_{16}N_2O_3 = C_9H_{16}(NO)NO_2$. *B.* Man versetzt salzsaures Cincholoipon mit 1 Mol. $NaNO_2$, dann mit 1 Mol. HCl, erwärmt und schüttelt hierauf mit Aether aus (SKRAUP, *M.* 9, 817). — Blättchen. Schmelzp.: 83—84°. — $Ca(C_9H_{15}N_2O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. Mäfsig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dimethylcincholoipon. *B.* Aus Cincholoipon, CH_3J und Holzgeist bei 100° (SKRAUP). — $C_9H_{16}NO_2(CH_3)_2Cl.AuCl_3$. Schuppen. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Acetylcincholoipon $C_{11}H_{19}NO_3 = C_9H_{16}NO_2.C_2H_3O$. *B.* Bei einstündigem Kochen von salzsaurem Cincholoipon mit Essigsäureanhydrid (SKRAUP, *M.* 9, 813). — Trimetrische (LIPPITSCH, *M.* 9, 814) Prismen. Schmelzp.: 121°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether, leicht in Alkalien und in Soda. — Einbasische Säure. — $Ag.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Krystallkörner oder Krusten.

Cinchotenicin $C_{18}H_{20}N_2O_3$. *B.* Schwefelsaures Cinchotenin wandelt sich, beim Schmelzen, in Cinchotenicinsulfat um (HESSE, *B.* 11, 1983). — Cinchotenicin ist eine dunkelbraune, amorphe Masse. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, verdünnten Säuren und Alkalien; unlöslich in Aether. Schwach rechtsdrehend. — Das Platinsalz ist gelb, amorph, in Wasser leicht löslich; das Goldsalz ist ein gelber, amorpher, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Apocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Entsteht, neben Diapocinchonin, bei 6—10-stündigem Erhitzen von Cinchonin mit (5 Thln.) Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140 bis 150° (HESSE, *A.* 205, 330). Man neutralisirt den Röhreninhalt nahezu mit NH_3, giebt das

gleiche Volumen Alkohol hinzu, erhitzt zum Kochen und fällt mit NH_3. Hierbei scheidet sich Apocinchonin aus, während Diapocinchonin gelöst bleibt. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 228°. Für eine Lösung in Alkohol + $CHCl_3$ ist bei p = 3 und t = 15° $[\alpha]_D$ = + 197,5° (HESSE, *A.* 276, 115). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether und $CHCl_3$, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Säuren. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Schwefelsäure, in Apocinchonicin um. — Salze und Drehungsvermögen derselben: OUDEMANS: *R.* 1, 175. Ap = $C_{19}H_{22}N_2O$. — Ap.HCl + $2H_2O$. — Ap.2HCl.$PtCl_4$ + $2H_2O$ (H.). Amorpher, dunkelgelber Niederschlag. — Ap.$HClO_3$. — Ap.$HClO_4$ + H_2O. — Ap.HBr + H_2O. — Ap.HJ. Gelbe Prismen. — $Ap_2.H_2SO_4$ + $3H_2O$. Nadeln; leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in kaltem Wasser (H.). — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4$ + $2H_2O$. Sehr wenig löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. *D.* Aus Apocinchonin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE). — Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97 %) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D$ = + 71,4°. — $C_{21}H_{24}N_2O_2$.2HCl.$PtCl_4$ + $2H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag.

Apocinchonicin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Durch Erhitzen von Apocinchonindisulfat $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4$ auf 130—140° (HESSE). — Harz; sehr unbeständig. Inaktiv. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und verdünnten Säuren. Wird, aus der sauren Lösung, durch Alkalien gefällt. — $C_{19}H_{22}N_2O$.2HCl.$PtCl_4$ + $2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. — Das Oxalat ist amorph (Unterschied von Cinchonicin).

Diapocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Siehe Apocinchonin (HESSE, *A.* 205, 333). Entsteht auch bei längerem Behandeln von Apocinchonin mit Salzsäure. Entsteht, neben Apoisocinchonin, bei 6stündigem Erhitzen auf 140—150° von α-Isocinchonin mit HCl (spec. Gew. = 1,125) (HESSE, *A.* 276, 118). — *D.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Apocinchonins wird mit HCl neutralisirt, der Alkohol verdunstet, die Flüssigkeit hierauf mit NH_3 übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit absolutem Aether, wobei etwas Apocinchonin ungelöst bleibt. — Blassgelbes, amorphes Pulver; wird, aus der sauren Lösung, durch Alkalien harzig gefällt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97 %) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D$ = + 20°. — $C_{19}H_{22}N_2O$.2HCl.$PtCl_4$ + $2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. — Das neutrale Oxalat ist amorph, leicht löslich in $CHCl_3$.

Acetylderivat $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}N_2O.C_2H_3O$. Gelblicher Firniss (HESSE). Ist in alkoholischer Lösung inaktiv, in salzsaurer Lösung rechtsdrehend. — $C_{21}H_{24}N_2O_2$.2HCl.$PtCl_4$ + $2H_2O$. Orangegelber, flockiger Niederschlag. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.(HCl.AuCl_3)_2$ + H_2O. Gelber, flockiger Niederschlag.

Cinchonicin $C_{19}H_{22}N_2O$ (identisch mit Cinchotoxin?). *B.* Beim Erhitzen von Cinchonin oder Cinchonidin mit etwas Schwefelsäure (PASTEUR, *J.* 1853, 473); beim Schmelzen von Cinchonin- oder Cinchonidindisulfat (HESSE, *A.* 178, 253); beim Schmelzen von Cinchonintartrat (PASTEUR, *J.* 1853, 422) oder Cinchonidinditartrat (HESSE, *A.* 147, 242); beim Erhitzen von Cinchoninsulfat mit Glycerin (HOWARD, *Soc.* 25, 102) oder von Cinchonin oder Cinchonidin mit Glycerin auf 210° (HESSE, *A.* 166, 277). Reindarstellung: ROQUES, *Bl.* [3] 13, 1005. — Lange, dünne Prismen. Schmelzp.: 58—59°. Löslich in Wasser und besonders in Ammoniaksalzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die alkoholische Lösung reagirt stark basisch. Rechtsdrehend: für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 2 ist $[\alpha]_D$ = 46,5°. Die salzsaure Lösung giebt mit Chlorkalk einen weifsen, flockigen Niederschlag. Mit $KMnO_4$ entsteht ein Harz, aber kein Cinchotenin. Wird von Chromsäure zu Cinchoninsäure oxydirt (SKRAUP, *A.* 201, 333).

Salze: HESSE, *A.* 178, 256; ROQUES, *Bl.* [3] 13, 1007. — $C_{19}H_{22}N_2O$.2HCl.$ZnCl_2$ + $2H_2O$. Nadeln (R.). — $C_{19}H_{22}N_2O$.2HCl.$CdCl_2$ + $2^1/_2$(?)H_2O. Prismatische Nadeln (R.). — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.2PtCl_4$ + $4H_2O$. Entsteht beim Fällen einer schwach sauren Cinchonicinlösung mit $PtCl_4$ in der Kälte. Gelblichweifser Niederschlag, der sich in ein hellgelbes Krystallpulver umwandelt. Nimmt man die Fällung in stark saurer Lösung vor, so entsteht ein amorpher, hellgelber Niederschlag $C_{19}H_{22}N_2O$.2HCl.$PtCl_4$ + H_2O, der sich in ein dunkelorangerothes Krystallpulver umwandelt. — $C_{19}H_{22}N_2O$.HJ. Prismen (aus Alkohol). Mäfsig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol, unlöslich in Jodkaliumlösung. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4$ + $4H_2O$. Kleine, feine Prismen. Löslich bei 16° in 80 Thln. Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und kochendem Chloroform, wenig in kaltem Chloroform. Rechtsdrehend in alkoholischer Lösung (HOWARD). — Ditartrat $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6$ + H_2O. Krusten, aus kleinen Prismen bestehend (HOWARD).

Chlormethylat $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Cl$. Schmelzp.: 159° (ROQUES, *Bl.* [3] 13, 1007). — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$. Gelbe Krystalle.

Bromäthylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br$. Schmelzp.: 153° (ROQUES). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$. Gelbes Pulver.

Cinchotoxin $C_{19}H_{22}N_2O$ (identisch mit Cinchonicin?). *B.* Bei 32—34stündigem Kochen von 100 g Cinchonin mit 200 g Essigsäure (von 50%) und 1200 g Wasser (MILLER, ROHDE, *B.* 28, 1064). Man übersättigt mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den über KOH entwässerten ätherischen Auszug und lässt den Rückstand 12 Stunden bei 0° stehen. — Krystalle (aus absol. Aether). Schmelzp.: 58—59° Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, schwerer in heifsem Ligroïn. Wird durch Diazobenzolsulfonsäure (und etwas Kalilauge) purpurroth gefärbt. Mit HNO_2 entstehen ein Mono- und ein Dinitrosoderivat. Kräftige Base. Giftig.

Nitrosocinchotoxin $C_{19}H_{21}N_3O_2 = C_{19}H_{21}(NO)N_2O$. *B.* Entsteht, neben dem Dinitrosoderivat, aus Cinchotoxin, gelöst in verd. HCl, und $NaNO_2$ (MILLER, ROHDE, *B.* 28, 1068). Man löst das Produkt in Alkohol und dampft langsam ein. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit verd. Natronlauge geschüttelt, in welcher nur das Dinitrosoderivat löslich ist. — Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 98°. Löslich in Mineralsäuren. Entwickelt, mit konc. HBr, N_2O_3-Dämpfe.

Dinitrosocinchotoxin $C_{19}H_{20}N_4O_3$. *B.* Siehe Nitrosocinchotoxin. Man fällt das alkalische Nitrat vom Nitrosocinchotoxin durch Essigsäure (MILLER, ROHDE). — Kleine Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmilzt bei 198—199° unter Zersetzung. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

Methylcinchotoxin (identisch mit Methylcinchonin?) $C_{20}H_{24}N_2O = C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$. *B.* Aus Cinchotoxin und CH_3J (MILLER, ROHDE, *B.* 27, 1280; *B.* 28, 1066). Man krystallisirt das Produkt aus 1 Vol. Wasser und 4 Vol. Aceton um. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 74—75°. Gleicht völlig dem Methylcinchonin. Mit Phenylhydrazin entstehen zwei Verbindungen (die eine bildet gelbe Warzen vom Schmelzp.: 151,5°).

Das **Jodmethylat** schmilzt bei 198—201° unter Zersetzung (MILLER, ROHDE).

α-Isocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Entsteht, neben etwas Cinchonin, bei 12stündigem Kochen von 1 Thl. Hydrobromcinchonindihydrobromid mit 20 g KOH und 300 ccm absolutem Alkohol (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 20, 2521). Entsteht, neben Cinchonin, bei längerem Kochen von Cinchonintrihydrojodid mit alkoholischem Kali (PUM, *M.* 13, 676). Entsteht, neben β-Cinchonin, beim Kochen von β-Cinchonintrihydrojodid mit alkoholischem Kali oder mit $AgNO_3$ (PUM). Bei 48stündigem Erhitzen auf 85° einer Lösung von Cinchonindihydrochlorid in HCl (spec. Gew. = 1,189) (HESSE, *A.* 276, 91). Beim Verdunsten der Lösung bei 85° scheidet sich zunächst Hydrochlorcinchonindihydrochlorid aus. Das Filtrat davon schüttelt man mit viel Aether und überschüssigem NH_3; es scheidet sich Pseudocinchonin aus, während α-Isocinchonin in den Aether übergeht. Man dampft die ätherische Lösung ein, löst den Rückstand in warmer HCl und giebt zur Lösung KJ bis zur beginnenden Krystallisation. Beim Erkalten scheidet sich das Dihydrojodid der Base aus. Beim Kochen von Hydrochlorcinchonin mit alkoholischer Kalilauge (HESSE, *B.* 28, 1426). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei t = 15° und bei p = 3: $[\alpha]_D = +51,6°$ (H., *A.* 276, 93). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Essigäther, schwer in Ligroïn, kaum in Wasser. Rauchende HCl erzeugt bei 150° Hydrochlor-α-Isocinchonin und Hydrochlorapocinchonin. Geht, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in β-Isocinchonin über. — $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + 2H_2O$ und $3H_2O$ (H.). — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ$. Gelbe Prismen. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. — Rhodanat $C_{19}H_{22}N_2O.CNSH + H_2O$. Prismen.

Hydrochlor-α-Isocinchonin $C_{19}H_{23}ClN_2O$. *B.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Hydrochlorapoisocinchonins (s. d.) (HESSE, *A.* 276, 96). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 172°. Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei p = 1,868 und t = 15° $[\alpha]_D = +67,6°$ (H.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Geht, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 150°, in Hydrochlorapoisocinchonin über. — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Hellgelber, flockiger Niederschlag. Leicht löslich in HCl.

β-Isocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Bei eintägigem Stehen einer Lösung von α-Isocinchonin in Vitriolöl (HESSE, *A.* 276, 97). Bei 6stündigem Erwärmen auf 60—80° von 30 g Cinchoninsulfat mit 150 g Vitriolöl (HESSE, *A.* 216, 213; JUNGFLEISCH, LEGER, *Bl.* 49, 747; *J.* 1888, 2286). Beim Kochen von Hydrochlorapocinchonin mit alkoholischer Kalilauge (HESSE, *B.* 28, 1421). — Glasglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 125°. Lässt sich im Wasserstoffstrom destilliren. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei t = 15° und p = 1: $[\alpha]_D = -53,7$ und bei p = 3: $[\alpha]_D = -55,6°$ (H.). Beim Erhitzen mit HCl (spec. Gew. = 1,125) auf 140—150° ent-

steht Apoisocinchonin, während mit rauch. HCl (spec. Gew. = 1,189) Hydrochlorapoisocinchonin gebildet wird.

Salze: HESSE, *A.* 260, 216. — $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + H_2O$. Sechsseitige, glasglänzende Prismen. Wird bei 150° wasserfrei und schmilzt dann bei 201°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Bei t = 15° und p = 1 ist, in wässriger Lösung, $[\alpha]_D = -68,6°$; bei t = 22° und p = 2 ist für die Lösung in Chloroform $[\alpha]_D = -149°$. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.ZnCl_2$. Nädelchen. Schmelzp.: 260°. Schwer löslich in Chlorzink. — $C_{19}H_{22}N_2O.HCl.HgCl_2$. Nadeln. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag, der beim Erwärmen der Lösung sich in orangefarbene Nadeln, die nur $1H_2O$ enthalten, umwandelt. — $C_{19}H_{22}N_2O.(HCl.AuCl_3)_2$ (bei 100°). Gelber, flockiger Niederschlag. — $C_{19}H_{22}N_2O.HJ + H_2O$. Nadeln. Unlöslich in Jodkalium. — $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$. *D.* Man erhitzt 4 Stunden lang auf 100° 12 g Isocinchonin mit 60 g HJ (spec. Gew. = 1,7) (PUM, *M.* 13, 687). — Schmelzp.: 227 bis 229°. 100 ccm Alkohol (von 50%) lösen bei 18° 3,04 g. Liefert mit (1 Mol.) alkoholischem NH_3 das Salz $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ$ (Schmelzp.: 192—193°). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen γ-Cinchonin und Isocinchonin. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4 + 4H_2O$. Lange Nadeln. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$. Schmilzt gegen 253° (JUNGFLEISCH, LÉGER, *J.* 1888, 2287).

Jodäthylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J + H_2O$. Schmilzt gegen 232° (J., L.). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br + H_2O$. Schmelzp.: 217°.

Apoisocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 140—150° von 1 Thl. α- oder β-Isocinchonin mit 8 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,125) (HESSE, *A.* 276, 99). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 216°. Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei p = 3 und t = 15° $[\alpha]_D = +166,8°$ (H.). Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Aether. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ$ (bei 100°). Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, unlöslich in Aether.

Hydrochlorapoisocinchonin $C_{19}H_{23}ClN_2O$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 140 bis 150° von Apoisocinchonin, α- oder β-Isocinchonin mit, bei 0° gesättigter, HCl (HESSE, *A.* 276, 101). Man dampft die Lösung bei 85° ein, wobei das Dihydrochlorid auskrystallisirt. Hat man als Ausgangsmaterial das α-Isocinchonin benutzt, so findet sich in der Mutterlauge Hydrochlor-α-Isocinchonin. — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 203°. Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei p = 3 und t = 15° $[\alpha]_D = +189,8°$. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen α-Isocinchonin und wenig Apoisocinchonin. — $C_{19}H_{23}ClN_2O.HCl + H_2O$. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 200—210°. — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl$. Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag; orangefarbene Prismen (aus HCl). — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HJ + H_2O$. Schwefelgelbe Prismen. — $(C_{19}H_{23}ClN_2O)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether.

Pseudocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Siehe α-Isocinchonin (HESSE, *A.* 276, 106). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 252°. Für eine Lösung in Alkohol + $CHCl_3$ ist bei p = 3 und t = 15° $[\alpha]_D = +198,4°$ (H., *A.* 276, 107). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und kaltem Alkohol, leicht löslich in Alkohol + $CHCl_3$. Beim Stehen mit Vitriolöl werden α- und β-Isocinchoninin gebildet. Rauch. HCl erzeugt bei 85° Hydrochlorcinchonin und α-Isocinchonin. — $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + 2H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl$. Glasglänzende Prismen. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ$. Gelbe Prismen. — $C_{19}H_{22}N_2O.H_2SO_4 + 3H_2O$. Glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol.

Allocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Bei 5—6stündigem Erhitzen auf 150—160° von 1 Thl. Hydrojodcinchoninhydrojodid $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$ mit 10 Thln. Wasser (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 14, 371; *B.* 26, 2005). Man fällt das Rohprodukt durch NH_3 und neutralisirt den gewaschenen und mit Wasser übergossenen Niederschlag mit verd. H_2SO_4. Zunächst krystallisirt Pseudocinchoninsulfat aus. — Schmelzp.: 214—216°. Leicht löslich in heifsem Weingeist. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4$. Lange, feine Nadeln. 20 ccm Wasser lösen bei 20° 0,1634 g.

Isoapocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 140° von Hydrochlorcinchonin- oder Hydrochlorapocinchonindihydrochlorid mit Wasser (HESSE, *A.* 276, 116). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 232—234°. Für die Lösung in absol. Alkohol

ist bei p = 3 und t = 15° $[\alpha]_D = +186,2°$. Wird von Vitriolöl in β-Isocinchonin umgewandelt. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, der rasch krystallinisch wird. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

β-Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Entsteht, neben Isocinchonin, bei einstündigem Erwärmen auf 100° von 80 g Cinchonintrihydrojodid, gelöst in 800 g Alkohol (von 50 %), mit 61 g $AgNO_3$, gelöst in 61 g H_2O (PUM, *M.* 13, 680). Man trennt die gebildeten beiden Basen durch Aether. Beim Kochen von Hydrochlorapocinchonin mit alkoholischer Kalilauge (HESSE, *B.* 28, 1426). — Unlöslich in Aether. 20 ccm der bei 18—20° gesättigten Lösung in absol. Alkohol halten 0,138 g. Für die Lösung von 0,4715 g in 100 ccm absol. Alkohol ist $[\alpha]_D = 195,77°$. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. β-Cinchonin mit 5 Thln. HJ (spec. Gew. = 1,7). — Schmelzp.: 228—229°. 100 ccm Alkohol von 50 % lösen bei 18° 2,94 g. Liefert mit (1 Mol.) alkoholischem NH_3 das Salz $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ$ (Schmelzp.: 187—189°). Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali oder mit Silberlösung, in HJ, β-Cinchonin und Isocinchonin. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln. 20 ccm der wässrigen Lösung halten bei 18—20° 0,296 g.

γ-Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Entsteht, neben Isocinchonin, beim Kochen von Isocinchonintrihydrojodid mit einer Lösung von KOH in Alkohol (von 50 %) (PUM, *M.* 13, 688). Man trennt die gebildeten beiden Basen durch Aether. — Nädelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 235—236°. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Krystalle. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4$. Feine Nadeln.

Homocinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. *V.* In der Rinde von China Palton (HESSE, *A.* 243, 149; 276, 103). — *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen auf 140° von 1 Thl. Cinchoninsulfat mit 8 Thln. Schwefelsäure (von 25 %) (HESSE). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 251°. Für die Lösung in einem Gemisch aus 1 Vol. absol. Alkohol und 2 Vol. $CHCl_3$ ist bei p = 3 und t = 15° $[\alpha]_D = +208,9°$ (H., *A.* 276, 104). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Stehen mit Vitriolöl werden α- und β-Isocinchonin gebildet. Beim Erhitzen mit rauch. HCl entstehen Hydrochlorcinchonin und α-Isocinchonin. — $C_{19}H_{22}N_2O.HCl + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl$. Glasglänzende Prismen. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln oder Prismen.

Cinchonibin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Entsteht, neben Cinchonifin, Cinchonigin, β-Isocinchonin, α- und β-Oxycinchonin, bei 2tägigem Kochen am Kühler von 1 Thl. reinem Cinchoninsulfat mit 14 Thln. Schwefelsäure (1 Thl. Säure vom spec. Gew. = 1,84 und 1 Thl. H_2O) (JUNGFLEISCH, LEGER, *Bl.* 49, 747; *J.* 1888, 2287; vgl. dagegen HESSE, *A.* 260, 222). — Kleine, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 259°. Unlöslich in Aether. Für die Lösung (von 0,75 %) in Alkohol ist $[\alpha]_D = +175,8°$. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O.CNSH$. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + 4H_2O$. Prismen. — Succinat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_4 + 6H_2O$. Schmelzp.: 207°. — Tertrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + H_2O$. Nadeln. Schmilzt gegen 214°.

Jodmethylat $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$. Nadeln; schmilzt gegen 252° (JUNGFLZISCH, LEGER, *J.* 1888, 2288). — $C_{19}H_{22}N_2O.2CH_3J + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blätter. Schmelzp.: 223°.

Jodäthylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J + H_2O$. Nadeln. Schmelzpunkt: 245° (J., L.). — $C_{19}H_{22}N_2O.2C_2H_5J$. Nadeln. Schmelzp.: 251°. — $C_{19}H_{22}N_2O.2C_2H_5Br$. Schmelzp.: 215°.

Cinchonifin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Siehe Cinchonibin (J., L.). Nadeln (aus Alkohol) (JUNGFLEISCH, LEGER, *Bl.* 49, 747). Unlöslich in Aether. Für die Lösung (von 0,75 %) in Alkohol ist $[\alpha]_D = +195°$. — Das Succinat bildet sehr leicht lösliche Nadeln.

Cinchonilin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Siehe Cinchonibin (JUNGFLEISCH, LEGER, *Bl.* 49, 747; *J.* 1888, 2287). — Prismen (aus Aether). Schmelzpunkt: 130,4°. Löslich in Aether. Für die Lösung (von 1 %) in Alkohol ist $[\alpha]_D = +53,2°$. — $C_{19}H_{22}N_2O.HC + 3H_2O$. Schmilzt gegen 226°. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O.HBr + 3H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O.HJ + H_2O$. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ$. — $C_{19}H_{22}N_2O.CNSH + H_2O$.

Jodmethylat $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$. Schmilzt gegen 235° (J., L., *J.* 1888, 2287).

Jodäthylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen (J., L.). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br$.

7. **Cinchonidin** $C_{19}H_{22}N_2O$. *V.* Begleitet das Chinin in den meisten Chinarinden (WINCKLER, *J.* 1847/48, 620; LEERS, *A.* 82, 147; HESSE, *A.* 135, 333; 166, 240; 205, 196; SKRAUP, VORTMANN, *A.* 197, 226). Findet sich namentlich in Cinch. lancifolia, C. Tucujensis, C. succirubra, C. officinalis (HESSE, *B.* 14, 1890. — *B.* Homocinchonidinsulfat wandelt sich, bei wiederholtem Umkrystallisiren aus verd. H_2SO_4, in Cinchonidinsulfat um (HESSE, *A.* 258, 141). Bei 16stündigem Kochen von 4 g Cinchonin mit 2 g KOH

und 120 ccm Fuselöl (Königs, Husmann, *B.* 29, 2186). — *D.* Findet sich im sog. „Chinidin" des Handels. Dem käuflichen Cinchonidin sind meist Chinin und Homocinchonidin beigemengt. Dieses Cinchonidin wird wiederholt mit kaltem Aether behandelt und dann das Ungelöste an Salzsäure gebunden. Man fällt das salzsaure Salz mit Seignettelösung, löst den Niederschlag mit HCl und fällt, in der Kälte, mit NH_3. Ist das Cinchonidin so weit rein, dass im Filtrat von der Fällung mit Seignettesalz durch NH_3 kein Niederschlag mehr entsteht, so krystallisirt man es aus der kleinsten Menge kochenden Alkohols zweimal um, stellt dann das neutrale Sulfat dar und löst dieses in 25 Thln. siedenden Wassers. Sobald die Temperatur der Lösung auf 35° gesunken ist, filtrirt man das Sulfat ab, krystallisirt es noch zweimal aus Wasser um und zerlegt es mit NH_3. Die freie Base wird aus Alkohol umkrystallisirt (Hesse, *A.* 205, 196; vgl. *A.* 135, 333). — Grofse, trimetrische (Wyrubow, *A. ch.* [7] 1, 81) Prismen. Schmelzp.: 207,2° (kor.) (Lenz, *Fr.* 27, 564); 202,4° (Hesse, *A.* 258, 140). Löslich bei 15° in 188 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72) und bei 13° in 16,3 Thln. Alkohol von 97 % (Hesse, *A.* 205, 198). Nach Skraup (*A.* 199, 365) löst sich 1 Thl. Cinchonidin in 5263 Thln. Wasser von 11,5°; in 1782 Thln. kochenden Wassers; in 1053 Thln. absolutem Aether bei 11,5°; in 303 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,935) bei 11,5°; in 21,1 Thln. Alkohol (von 98 %) bei 11,5°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 2222 Thln. und bei 138° in 7,8 Thln. Xylol (Swaving, *B.* 4, 186). Linksdrehend; für die Lösung in einem Gemisch aus 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97 %) und bei p = 1,1—2,1 und t = 17,8° ist $[\alpha]_D = -107,9°$ (Lenz; vgl. Hesse, *A.* 176, 219; 181, 137). Giebt, mit Chlorwasser und NH_3, keine grüne Färbung; die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, werden 42,2 % des Stickstoffes als NH_3, 23,8—25,7 % des Kohlenstoffes als Oxalsäure, 37,3—38,8 % des Kohlenstoffes als CO_2 erhalten (Hoogewerff, van Dorp, *A.* 204, 90). Es entsteht bei dieser Oxydation auch Cinchotenidin (Skraup, Vortmann, *A.* 197, 237). Liefert mit HNO_3 dieselben Oxydationsprodukte wie Cinchonin (Weidel, *J.* 1875, 772). Verhält sich gegen CrO_3 wie Cinchonin, wird nur schwerer angegriffen und giebt etwas weniger Cinchoninsäure (Skraup, *A.* 201, 300). Bei der Reduktion mit Natrium (und Fuselöl) entsteht Tetrahydrocinchonidin. Beim Erhitzen mit etwas Schwefelsäure auf 130° oder mit Glycerin auf 200° geht Cinchonidin in Cinchonicin über. Wandelt sich, beim Auflösen in Vitriolöl, in Isocinchonidin um. Wandelt sich, bei 6—8stündigem Erhitzen auf 140° mit Schwefelsäure (1 g Sulfat, 25 ccm Säure mit 25 % H_2SO_4) in Homocinchonidin um. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen erst Apocinchonidin und etwas Homocinchonidin und dann Hydrochlorapocinchonidin. Beim Erhitzen mit Kali entsteht eine bräunlichrothe Schmelze, die blau und schliefslich grau wird (Lenz, *Fr.* 25, 32). Liefert, beim Erhitzen mit Kali, Chinolin (Leers). Brom wirkt substituirend. Beim Behandeln mit PCl_5 entsteht das Chlorid $C_9H_6N.C_{10}H_{15}ClN$, das, bei der Reduktion mit Eisenfeile (+ verd. H_2SO_4), Desoxycinchonidin $C_{19}H_{22}N_2$ liefert.

Nachweis unter dem Mikroskop: Behrens, *Fr.* 35, 134.

Verbindung mit Benzol: $C_{19}H_{22}N_2O + C_6H_6$ (Wood, Barret, *J.* 1883, 1348).

Salze: Hesse, *A.* 135, 333; Leers. Drehungsvermögen der Salze: Oudemans, *A.* 182, 56; Schuster, *M.* 14, 589. Ci = $C_{19}H_{22}N_2O$. — Ci.HCl + H_2O. Grofse Doppelpyramiden. Krystallisirt trimetrisch (Fock, *J.* 1882, 1109). Krystallisirt, aus Holzgeist, mit 1 Mol. $CH_3.OH$, in trimetrischen Prismen (Wyrubow, *A. ch.* [7] 1, 48). 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 10° in 38,5 Thln. Wasser und in 325 Thln. Aether; bei 20° in 20,1 Thl. Wasser (H.); bei 17° in 27 Thln. Wasser (Leers). Es enthalten 100 ccm der bei 18,5° gesättigten Lösung in Wasser 3,48 g, in Alkohol von 99,75 Vol.-Proc. 25,55 g, in Alkohol von 49,55 Vol.-Proc. 16,21 g Salz (Schuster, *M.* 14, 575. Leicht löslich in $CHCl_3$. Aus der Lösung in $CHCl_3$ scheiden sich, bei längerem Stehen, Prismen einer sehr unbeständigen Verbindung des Salzes mit $CHCl_3$ ab (Hesse, *A.* 176, 220). Linksdrehend; das Drehungsvermögen schwankt sehr je nach dem Lösungsmittel (Hesse, *A.* 176, 182; *B.* 14, 1891; Oudemans; Schuster). — Scheidet sich aus einer koncentrirten, ziemlich übersättigten Lösung mit $2H_2O$ in langen, asbestartigen Prismen ab (Hesse, *A.* 166, 240). — Ci.2HCl + H_2O. Grofse, monokline Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Leers). — Ci.2HCl.$HgCl_2$. Kleine Schuppen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Leers). — Ci.2HCl.$PtCl_4$ + H_2O. Blassorangegelbes Krystallpulver; etwas löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. — $(Ci.2HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, orangefarbene Prismen (Hesse, *A.* 207, 310). — Ci.2HCl.$AuCl_3$. Gelber, pulvriger Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 100° (H.). — Ci.HBr + H_2O. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 232 bis 234° (Sch.). Es enthalten 100 ccm der bei 18,5 gesättigten Lösung in Wasser 1,75 g, in absol. Alkohol 18,08, in Alkohol von 49,55 Vol.-Proc. 12,10 g Salz (Sch.). Drehungsvermögen der Lösungen in Wasser, absol. und verd. Alkohol: Schuster. Hält $^2/_3$ H_2O. Orthorhombische Krystalle (Wyrubow, *A. ch.* [7] 1, 45). Krystallisirt, aus Holzgeist, mit 1 Mol. $CH_3.OH$, in trimetrischen Prismen und, aus absol. Alkohol, mit $^1/_3$ Mol. H_2O und

$^1/_4$ Mol. C_2H_6O ebenfalls trimetrisch (W.). — Ci.HJ + H_2O. Nadeln. Das wasserfreie Salz schmilzt, unter Zersezung, bei 215—220°. Es enthalten 100 ccm der bei 18,5° gesättigten Lösung in Wasser 0,9 g, in absol. Alkohol 8,62 und in Alkohol von 49,55 Vol.-Proc. 11,01 g Salz (SCHUSTER). — Drehungsvermögen der Lösungen in Wasser, absol. und verd. Alkohol: SCHUSTER. Hält $^2/_3H_2O$. Orthorhombische Krystalle (W.); krystallisirt, aus Holzgeist, mit 1 Mol. $CH_3.OH$, in trimetrischen Prismen. — Ci.2HJ + H_2O. Citronengelbe Prismen (H.). — $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$. *B.* Bei $2^1/_2$stündigem Kochen von Cinchonidin mit HJ (spec. Gew. = 1,7) (NEUMANN, *M.* 13, 651). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 216°, unter Zersetzung. Beim Versetzen des Salzes mit (2 Mol.) alkoholischem NH_3 entsteht eine Fällung des Salzes $C_{19}H_{22}N_2O.HJ$. Dasselbe schmilzt bei 166°; löst sich sehr schwer in heifsem Alkohol und liefert mit (1 Mol.) H_2SO_4 das Salz $C_{19}H_{22}N_2O.HJ.H_2SO_4$. Beim Kochen mit alkoholischem Kali resultirt β-Cinchonidin und mit $AgNO_3$: γ-Cinchonidin. — Ci.HNO_3 + H_2O. Grofse Prismen. Löslich bei 10° in 70,5 Thln. Wasser (H.). — Ci.HNO_3 + H_2O. Bei 19° lösen 100 ccm absol. Alkohol 23,11 g, Alkohol von 49,55 Vol.-Proc. 10,67 g Salz (SCHUSTER). Drehungsvermögen der Lösungen in Wasser, absol. und verd. Alkohol: SCHUSTER.

$Ci_2.H_2S_2O_3$ + $2H_2O$. Dünne Prismen; löst sich bei 10° in 221 Thln. Wasser (HESSE). — $Ci_2.H_2SO_4$ + $6H_2O$. Glänzende Prismen; löslich bei 12° in 97,5 Thln. (HESSE), bei 22° in 67 Thln. Wasser (HESSE, *B.* 14, 45), sehr leicht in heifsem Wasser. Bei 20° lösen 100 ccm absol. Alkohol 1,00 g und Alkohol von 49,55 Vol.-Proc 4,00 Salz (SCH.). Krystallisirt aus koncentrirten, heifsen Lösungen (1 Thl. wasserhaltiges Salz und 25 Thle Wasser) in feinen Nadeln (vgl. HESSE, *B.* 14, 1892). Das Drehungsvermögen (nach links) schwankt sehr je nach dem Lösungsmittel (H., *A.* 166, 242; 176, 221; 182, 138; OUDEMANS; SCHUSTER).

Bestimmung des Cinchonidinsulfats im käuflichen Chininsulfat siehe S. 810 und SCHÄFER, *Fr.* 26, 665. Bestimmung auf optischem Wege. Ist das Drehungsvermögen von 2 g des wasserfreien Gemisches in (10 ccm Normalsalzsäurehaltigem) 25 ccm Wasser = c, so enthält 1 Thl. des (wasserfreien Gemisches) = $\frac{229,03-c}{77,9}$ Theile Cinchonidinsulfat (HESSE, *A.* 205, 219).

Ci.H_2SO_4 + $5H_2O$. Lange, monokline (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 64) Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Drehungsvermögen: HESSE, *A.* 176, 222. — Ci.$2H_2SO_4$ + $2H_2O$. Kleine Prismen (HESSE). Drehungsvermögen: HESSE, *A.* 182, 138. — $Ci_{12}.9H_2SO_4.8HJ.J_{24}$ + $8H_2O$. Lange, rhombische, goldgrüne, messingglänzende Blätter (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 371). — $Ci_4.2H_2SO_4.3HJ.J_6$ + $4H_2O$. Lange, dünne, seideglänzende, rothgelbe Nadeln (J.); — $Ci_8.5H_2SO_4.6HJ.J_{12}$ + $6H_2O$. Lange, dünne, olivengrüne Nadeln (J.). — $Ci_2.H_2SO_4.HJ.J_4$ + H_2O. Dunkelbraune, stark glänzende Nadeln (J.). — Ci + H_2SeO_4 + $5H_2O$. Monokline Prismen (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 65). — $Ci_{12}.9H_2SeO_4.8HJ.J_{24}$ + $8H_2O$. Gleicht dem entsprechenden Sulfat (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 69). — $Ci_2.H_2SeO_4.HJ.J_4$ + H_2O. Rothbraune, glänzende Nadeln (J.). — 1 Thl. Cinchonidinchromat löst sich bei 15° in 250 Thln. Wasser (DE VRIJ, *Fr.* 27, 112). — $Ci_3.2H_3PO_4$ + $12H_2O$. Mikroskopische Säulen (WINCKLER). — $Ci_2.2H_3PO_4.HJ.J_4$. — Dunkelbraune, glänzende Nadeln (JÖRGENSEN). — $Ci_2.2H_3AsO_4.HJ.J_4$. Gleicht dem entsprechenden Phosphat (J.).

Acetat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_4O_2$ + H_2O. Kleine Krystallwarzen (HESSE). Giebt bei 100° Wasser und Essigsäure ab. Bei 19° lösen 100 ccm Wasser 2,17 g, absol. Alkohol 12,06 g, Alkohol von 49,55 Vol.-Proc. 9,46 g Salz. Drehungsvermögen der Lösungen in Wasser, absol. und verd. Alkohol: SCHUSTER. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4$ + $6H_2O$. Lange, asbestartige Prismen. Löslich bei 10° in 252 Thln. Wasser. Krystallisirt auch wasserfrei in kleinen Prismen (HESSE). Drehungsvermögen: HESSE, *A.* 176, 222. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4.2HJ.J_4$. Dünne, rothbraune Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 76). — Succinat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_4$ + $2H_2O$. Kleine Prismen (HESSE). — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6$ + $2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, ganz unlöslich in Seignettesalzlösung. Löslich bei 10° in 1265 Thln. Wasser (Unterschied und Trennung des Cinchonidins vom Cinchonin) (HESSE). — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6.HJ.J_4$. Dünne, rothbraune Prismen (JÖRGENSEN). — Ditartrat $C_{19}H_{22}N_2O.2C_4H_6O_6$ + $3H_2O$. Lange Prismen; wird von kochendem Wasser zersetzt unter Abscheidung des neutralen Tartrates (HESSE, *A.* 145, 241). — Benzoat $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_6O_2$. Kurze Prismen, löslich bei 10° in 340 Thln. Wasser (HESSE). — Phenyl-α-β-dibrompropionsaures Cinchonidin Ci.$C_9H_8Br_2O_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 120° (*B.* 27, 888). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — Allozimmtsäuredibromidsalz $C_{19}H_{22}N_2O.C_9H_8Br_2O_2$. Nadeln (LIEBERMANN, *B.* 27, 2043). — Salicylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_6O_3$. Nadeln, löslich bei 18° in 766 Thln. Wasser (HESSE, *A.* 205, 203). — Chininsaures Cinchonidin bildet wasserfreie Nadeln und löst sich bei 15° in 93,6 Thln. Wasser und in 3,7 Thln. Alkohol (von 97%) (H., *A.* 205, 202). — Piperonyl-

saures Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O.C_8H_6O_4$. Nadeln; leicht löslich in $CHCl_3$, wenig in kaltem Wasser (H., *A.* 243, 146).

Cinchonidin und Phenol $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_6H_6O$. *D.* Durch Auflösen von Phenol und Cinchonidin in starkem Alkohol (Hesse, *A.* 182, 160). — Glasglänzende, geruchlose Prismen. Verliert leicht Phenol. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.3C_6H_6O$. Glasglänzende Krystalle. Zersetzt sich beim Auflösen in heifsem Alkohol (Hesse). — $(C_{19}H_{22}N_2O).HCl.C_6H_6O + H_2O$. *D.* Durch Auflösen von salzsaurem Cinchonidin und Phenol in heifsem Wasser (Hesse, *A.* 181, 54). — Krystallkörner. Löslich bei 15° in 46 Thln. Wasser, leicht in $CHCl_3$, Alkohol und in heifsem Wasser. Rechtsdrehend. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.SO_3.C_6H_6O + 5H_2O$. *D.* Durch Auflösen von Cinchonidinsulfat in heifsem Phenolwasser oder durch Versetzen der alkoholischen Lösung von $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.3C_6H_6O$ mit Schwefelsäure (Hesse). — Glasglänzende, geruchlose Prismen. Löslich bei 15° in 425 Thln. Wasser. Färbt sich mit Eisenchlorid schwach dunkelgelb.

Cinchonidin und Chinin. Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2.2C_{19}H_{22}N_2O$. Glasglänzende Rhomboëder (Hesse, *A.* 243, 138). Wird die Verbindung in heifsem, verdünntem Alkohol gelöst, so krystallisiren beim Erkalten Rhomboëder $C_{20}H_{24}N_2O_2.7C_{19}H_{22}N_2O$. — Doppelsalze von Cinchonidin und Chinin: H., *A.* 243, 139.

Methylcinchonidin (Claus, Bock, *B.* 13, 2191; vgl. Hesse, *B.* 14, 47). Das Jodid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$ bildet sich schon in der Kälte bei 24stündigem Stehen von Cinchonidin mit Alkohol und CH_3J. — Feine Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 248°. — Das daraus dargestellte Chlorid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Cl + H_2O$ bildet feine, seideglänzende Nadeln, Schmelzp.: 158°. — Das freie Methylcinchonidin $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O + H_2O$ gewinnt man aus dem Jodid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$ mit Kalilauge (vgl. Stahlschmidt, *A.* 90, 221). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 75—76°. Färbt sich am Lichte rasch röthlich. Verbindet sich mit Säuren zu ungemein löslichen Salzen, die syrupartig sind und nur äufserst langsam (über H_2SO_4) zu krystallisiren anfangen. — $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3Br + H_2O$. Monokline Krystalle (Fock, *J.* 1882, 1109). — $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.HJ + H_2O$. Monokline (Fock, *J.* 1882, 1109; *A.* 269, 255) Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 240—242° (Claus, *A.* 269, 255).

Dimethylcinchonidinjodid $C_{19}H_{22}N_2O(CH_3J)_2 + 2H_2O$. *D.* Aus $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J$ und CH_3J bei 100° (Claus, Bock; Claus, *A.* 269, 256). — Grofse, bernsteingelbe, trimetrische (Fock, *J.* 1882, 1109, *A.* 269, 256) Prismen. Schwer löslich in absolutem Alkohol und Aether. Giebt mit Kali eine jodfreie, in Aether lösliche Base, die sich als rothes Harz abscheidet.

Methylcinchonidinmethyljodid $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O.CH_3J + 2H_2O$. *D.* Aus $C_{19}H_{21}(CH_3)N_2O$ und CH_3J, in der Kälte (Cl., B.). — Farblose Krystalle.

Aethylcinchonidin (Howard, *Soc.* 26, 1181). $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Cl + 3H_2O$. Würfelartige Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bräunt sich bei 230° und schmilzt gegen 250° zur dunkelbraunen Masse (Claus, Weller, *B.* 14, 1922). Linksdrehend. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5Br + H_2O$. Trimetrische Krystalle (Fock, *J.* 1882, 1109). — *α*-Jodäthylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J + H_2O$. Hellgelbe, monokline (Miers, *A.* 269, 257), hemimorphe Tafeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 261°. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J + HJ + H_2O$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 231° unter Zersetzung (Skraup, Konek, *M.* 15, 46).

Cinchonidinäthylbromid und das daraus dargestellte Aethylcinchonidin geben. bei der Oxydation mit Chromsäure, Cinchoninsäure (Claus, Weller, *B.* 14, 1923).

Claus (*B.* 11, 1821) hat eine Reihe von Aethylderivaten eines „Homocinchonidins" beschrieben, das wahrscheinlich Cinchonidin war (Hesse, *B.* 14, 47). — Das Additionsprodukt $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$ krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt unter Bräunung bei 261° und löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, gar nicht in Aether. Es giebt mit Ag_2O eine in Wasser sehr leicht lösliche, kaum krystallisirende, begierig CO_2 anziehende Base. Beim Kochen des Jodids mit Kali entsteht ein isomeres Aethylcinchonidin. Verdünnte Säuren erzeugen einen rothbraunen Niederschlag $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5.J.J_2$. — $C_{19}H_{21}N_2O.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Niederschlag. — $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.HCN$. Zerfliefsliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 140° (Claus, Merck, *B.* 16, 2746). Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Säuren, selbst CO_2, scheiden Blausäure ab. Verdünnte Kalilauge spaltet in KCN und freies Aethylcinchonidin.

Aethylcinchonidin $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O$, durch Kochen des Additionsproduktes mit Kali bereitet, krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, die bei 90—91° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$. Bildet

mit Säuren leicht lösliche, schwer krystallisirende Salze. Verbindet sich mit Aethyljodid zu $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.C_2H_5J$, einer in langen, seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Verbindung, die bei 236° unter Zersetzung schmilzt. — $C_{19}H_{21}(C_2H_5)N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelbe, mikroskopische Blättchen.

Cinchonidinhydrojodidjodäthylat $HJ.C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von Cinchonidinhydrojodid mit (2 Thln.) Alkohol und (etwas über 1 Mol.) C_2H_5J (SKRAUP, KONEK, *M.* 15, 44). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 243°. Liefert, mit NH_3, **β-Cinchonidinjodäthylat** $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J$, das (aus verd. Alkohol) in gelben Nädelchen krystallisirt, bei 175° unter Zersetzung schmilzt und sich schwer in Alkohol oder Wasser löst und alkalisch reagirt.

Diäthylcinchonidin. Das Jodid $C_{19}H_{22}N_2O.(C_2H_5J)_2$ entsteht beim Erhitzen von Cinchonidin mit C_2H_5J (CLAUS). — Goldgelbe Krystalle. Krystallisirt rhombisch; krystallisirt auch mit $2H_2O$ rhombisch, aber mit anderem Axenverhältniss (FOCK, *J.* 1882. 1109; *A.* 269, 259). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 255°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, gar nicht in Aether. Verliert, durch Ag_2O oder bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, alles Jod.

Cinchonidinmethyläthyljodid $C_{19}H_{22}N_2O.CH_3J.C_2H_5J$. Monokline (FOCK, *J.* 1882. 1109; *A.* 269, 258), gelbe Tafeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 255° (CL.). — Die Verbindung $C_{19}H_{22}N_2O.C_2H_5J.CH_3J + 2H_2O$ krystallisirt in trimetrischen (FOCK) Prismen (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei, unter Zersetzung, bei 243—245°; die wasserhaltige Substanz schmilzt unzersetzt bei 140° (CLAUS).

Isoamylcinchonidin $C_{24}H_{32}N_2O = C_{19}H_{21}(C_5H_{11})N_2O$. Isoamylbromid wirkt erst oberhalb 150°, am besten bei 210°, auf Cinchonidin ein. Es bildet sich bromwasserstoffsaures Isoamylcinchonidin, aus welchem, durch NH_3, freies Isoamylcinchonidin abgeschieden wird (CLAUS, WELLER, *B.* 14, 1922). — Braunes Harz, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. — $C_{24}H_{32}N_2O.2HCl.PtCl_4$ (bei 140°). Gelber Niederschlag. — Das bromwasserstoffsaure Salz ist ein Harz.

Cinchonidinchlorbenzylat $C_{19}H_{22}N_2O.C_6H_5.CH_2Cl + H_2O$. Glänzende Oktaëder (aus Wasser). Schmilzt, unter Aufblähen, bei 198° (CLAUS, *A.* 269, 250). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. $KMnO_4$ erzeugt, in saurer Lösung, bei 0° Benzyldioxycinchotenidin $C_{25}H_{26}N_2O_5$. — $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl.HCl.HgCl_2$. Niederschlag; glänzende Nädelchen (aus Alkohol). — $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl.HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Benzylcinchonidin $C_{26}H_{28}N_2O = C_{19}H_{21}N_2O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 5 g Cinchonidinchlorbenzylat mit 25 g KOH, gelöst in 500 g Wasser (CLAUS, *A.* 269, 252). — Oel. — $C_{26}H_{28}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Hochgelber, krystallinischer Niederschlag.

Benzyldioxycinchotenidin $C_{25}H_{26}N_2O_5 = C_{18}H_{19}N_2O_5.CH_2.C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation einer mit H_2SO_4 (von 1%) versetzten Lösung von Cinchonidinchlorbenzylat mit $KMnO_4$ bei 0° (CLAUS, *A.* 269, 247). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 248°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ u. s. w. — $C_{25}H_{26}N_2O_5.2HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Acetylcinchonidin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Spröde Masse. Schmelzp.: 42°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. In Alkohol von 97% und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -66,6°$ (HESSE, *A.* 205, 319). — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in orangerothe Warzen umwandelt. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Dibromcinchonidin $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$. *B.* Beim Eintragen von Brom in ein Gemisch von Cinchonidin und CS_2 entsteht das bromwasserstoffsaure Salz des Dibromcinchonidins (SKALWEIT, *A.* 172. 103). — Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Dioxycinchonidin. — $C_{19}H_{20}Br_2N_2O.2HBr$. Lange Nadeln; leicht löslich in Alkohol.

Dioxycinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O_3$. *D.* Durch längeres Kochen von Dibromcinchonidin mit alkoholischem Kali (SKALWEIT). — Krystalle. — $C_{19}H_{22}N_2O_3.2HCl.PtCl_4$. Gelbe, feine Körnchen; unlöslich in kaltem Wasser. — $(C_{19}H_{22}N_2O_3)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Blättchen. — $C_{19}H_{22}N_2O_3.H_2SO_4$.

Cinchonidinchlorid $C_{19}H_{21}ClN_2$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem Cinchonidin mit PCl_5 (COMSTOCK, KÖNIGS, *B.* 17, 1986). $C_{19}H_{22}N_2O + PCl_5 = C_{19}H_{21}ClN_2 + POCl_3 + HCl$. — *D.* Wie bei Cinchoninchlorid S. 836. — Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 108—109°. Verbindet sich mit HCl. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$.

Desoxycinchonidin $C_{19}H_{22}N_2 = C_9H_6N.C_{10}H_{16}N$. *B.* Bei der Reduktion des aus Cinchonidin und PCl_5 dargestellten Chlorids $C_{19}H_{21}ClN$ mit Eisenfeile (+ verd. H_2SO_4)

(Königs, *B.* 29, 373). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 61°. Linksdrehend. — $C_{19}H_{22}N_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Schwer löslich in Wasser.

Cinchonidinsulfonsäure $C_{19}H_{22}N_2SO_4$. *B.* Aus Cinchonidintetrasulfat und Essigsäureanhydrid, in der Kälte (Hesse, *A.* 267, 142). — Kleine Nadeln. Schmilzt (wasserfrei) bei 225°. Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Linksdrehend. — $(C_{19}H_{22}N_2SO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Orangefarbene Nadeln.

Isocinchonidinsulfonsäure $C_{19}H_{22}N_2SO_4$. *B.* Aus Cinchonidin und rauch. Schwefelsäure (Hesse, *A.* 267, 140). — Rechtsdrehend. — $C_{19}H_{22}N_2SO_4.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Gelber, flockiger Niederschlag.

β-Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Bei vierstündigem Kochen von 11 g Hydrojodcinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O.HJ$ (dargestellt aus Cinchonidintrihydrojodid $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$ und NH_3) mit 22 g KOH und 200 g Alkohol (von 97 %) (Neumann, *M.* 13, 655). — Mikroskopische Tafeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 244°. Unlöslich in Aether. Linksdrehend. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbrother, krystallinischer Niederschlag. — $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$. Entsteht, bei zweistündigem Kochen von β-Cinchonidin mit HJ (spec. Gew. = 1,7). Schmilzt bei 216°, unter Zersetzung. Identisch mit dem Salze $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$ aus Cinchonidin (?). — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4$. Schmelzp.: 118°. — Ditartrat $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6$. Mikroskopische Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 218°. Schwer löslich in kochendem Wasser. — Das Pikrat schmilzt bei 204°.

γ Cinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Beim Kochen einer wässrigen Lösung von Cinchonidintrihydrojodid mit $AgNO_3$, gelöst in Wasser (Neumann, *M.* 13, 659). — Schmelzp.: 238°. Linksdrehend. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Warzen. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Pulver. — Ditartrat $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6$.

Isocinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. Cinchonidinsulfat in 10 Thln. Vitriolöl (Hesse, *A.* 243, 149). — Blättchen. Schmelzp.: 235°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether.

Apocinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Bei 6—10stündigem Erhitzen von 1 Thl. Cinchonidin oder Homocinchonidin mit 6 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,105) auf 140 bis 150° (Hesse, *A.* 205, 327). — Kleine, glänzende Blättchen (aus heifsem, starkem Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 225°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem, verdünntem Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Aether. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97 %) und bei p = 0,8 ist $[\alpha]_D = -129,2°$. Die Lösungen schmecken stark bitter; die sauren Lösungen fluoresciren nicht. — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag, der mit der Zeit krystallinisch wird; sehr schwer löslich in Wasser. — Das Tartrat ist in Wasser leicht löslich.

Acetylderivat $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Linksdrehend; in Alkohol (von 97 %) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -61,8°$ (Hesse, *A.* 205, 338). — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber Niederschlag. — $C_{21}H_{24}N_2O_2(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

Hydrochlorapocinchonidin $C_{19}H_{23}ClN_2O$. *B.* Bei 6stündigem Erhitzen von Apocinchonidin mit bei —17° gesättigter Salzsäure auf 140—150° (Zorn, *J. pr.* [2] 8, 283; Hesse, *A.* 205, 346). — *D.* Der Röhreninhalt wird koncentrirt, die ausgeschiedenen Krystalle in heifser, verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und dann alkoholisches Ammoniak zugesetzt, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagirt. Beim Verjagen des Alkohols krystallisirt dann freies Hydrochlorapocinchonidin. — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Alkohol. Linksdrehend. Das saure Sulfat krystallisirt in Nadeln und löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser (Unterschied vom amorphen Apocinchonidinsulfat). — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl$. Krystalle. — $C_{19}H_{23}ClN_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag (H.).

Acetylderivat $C_{21}H_{25}ClN_2O_2 = C_{19}H_{22}(C_2H_3O)ClN_2O$. Prismen (aus Aether) (Hesse, *A.* 205, 353). Schmelzp.: 150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von alkoholischem Kali sehr leicht verseift. Linksdrehend. — $C_{21}H_{25}ClN_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag.

Tetrahydrocinchonidin $C_{19}H_{26}N_2O$. *B.* Aus 10 g Cinchonidin, gelöst in 300 g siedendem Fuselöl, und 30 g Natrium, wie beim Tetrahydrocinchonin (Konek, *B.* 29, 802). — Gelbes Oel. Löslich in Aether.

Nitrosoderivat $C_{19}H_{25}N_3O_2 = C_{19}H_{25}N_2(NO)O$. *B.* Das Nitrit fällt aus beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Tetrahydrocinchonidin mit der wässrigen Lösung von 2 Mol. $NaNO_2$ und verd. H_2SO_4 (Konek, *B.* 29, 803). — $C_{19}H_{25}N_3O_2.HNO_2$. Gelbe, glänzende Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmilzt, bei 192—193°, unter Zersetzung.

s. Homocinchonidin $C_{19}H_{22}N_2O$ (HESSE, *A.* 205, 203). *V.* Findet sich in sehr kleiner Menge, neben Cinchonidin, in vielen Chinarinden, namentlich in Cinchona rosulenta und in einigen Carthagenarinden. Am meisten in einigen rothen, südamerikanischen Rinden (HESSE, *B.* 14, 1891). — *B.* Entsteht, neben Apocinchonidin, bei sechsstündigem Erhitzen von Cinchonidin mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,105) auf 140° (HESSE, *A.* 205, 327; 258, 142). Bei 6—8stündigem Erhitzen auf 140° von 1 g Cinchonidinsulfat mit 8 ccm Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 3 Thle. H_2O) (HESSE, *A.* 243, 148; 258, 141). — *D.* Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Chininsulfates und Cinchonidinsulfates. Das (käufliche) neutrale Cinchonidinsulfat wird in 25 Thln. heifsem Wasser gelöst und die Lösung abfiltrirt, sobald die Temperatur auf 35° gesunken ist. Das Filtrat scheidet, beim völligen Erkalten, ein Salz ab, das man in 20 Thln. heifsem Wasser löst. Ist die Lösung auf 35° erkaltet, so filtrirt man und erhält nun, bei weiterem Erkalten, Homocinchonidinsulfat, das man in gleicher Weise noch einige Male behandelt, bis beim ersten Erkalten keine glänzende Prismen von Cinchonidinsulfat mehr, sondern mattweifse Nadeln auftreten. — Derbe, kurze Prismen (aus Alkohol) oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 207,6° (H., *A.* 258, 140). Löslich bei 13° in 20,5 Thln. Alkohol (von 97%); bei 15° in 216 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in $CHCl_3$ (H.; vgl. SKRAUP, *A.* 199, 365). Die alkoholische Lösung reagirt basisch. Linksdrehend; in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -107,3°$. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Giebt, mit Chlorwasser und NH_3, keine Färbung. Wandelt sich, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 150°, in Apocinchonidin und dann in Hydrochlorapocinchonidin um. Bei wiederholtem Umkrystallisiren von Homocinchonidinsulfat aus verd. H_2SO_4 entsteht Cinchonidinsulfat. Mit $KMnO_4$ entstehen Ameisensäure und Cinchotenidin.

Nachweis unter dem Mikroskop: BEHRENS, *Fr.* 35, 134.

$C_{19}H_{22}N_2O.HCl + H_2O$. Rhombische Oktaëder. Scheidet sich, aus konc. Lösungen, mit $2H_2O$ in Nadeln ab. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -138,0°$ (HESSE, *B.* 14, 1891). — $C_{19}H_{22}N_2O.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbenes Krystallpulver. — $(C_{19}H_{22}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, orangefarbene Prismen (HESSE, *A.* 207, 310). — $C_{19}H_{22}N_2O.HNO_3 + H_2O$. Krystallkörner. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Lange Nadeln; löslich bei 13° in 199 Thln. Wasser. — $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Scheidet sich, aus heifsem Wasser, meist als eine käsige oder gallertartige Masse dünner Nadeln aus. Aus einer Lösung in 50 Thln. heifsem Wasser krystallisirt es in zarten Nadeln. Bildet auch mattweifse Prismen (vgl. HESSE, *B.* 14, 1892). Löslich bei 22° in 69 Thln. Wasser (HESSE, *B.* 14, 46). Linksdrehend; für die Lösung von 2 g in 25 ccm Wasser (20 ccm Normalsalzsäure haltend) ist $[\alpha]_D = -137,96°$. Verwittert sehr rasch. Quillt in $CHCl_3$ gallertförmig auf, unter Bildung einer Verbindung von wasserfreiem Sulfat und $CHCl_3$.

Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 10° in 1330 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{19}H_{22}N_2O.CNSH$ Prismen. — Chinasaures Salz $C_{19}H_{22}N_2O.C_7H_{12}O_6$. Nadeln; löslich bei 15° in 90 Thln. Wasser und in 3,7 Thln. Alkohol (von 97%). — Piperonylsaures Salz $C_{19}H_{22}N_2O.C_8H_6O_4$. Lange, seideglänzende Nadeln (HESSE, *A.* 243, 147). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in $CHCl_3$. — Phenolsulfat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.SO_3.C_6H_6O + 5H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetylhomocinchonidin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. Gleicht ganz dem Acetylcinchonidin. In Alkohol von 97% und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -34°$ (HESSE, *A.* 205, 320). — $C_{21}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber, amorpher Niederschlag, der sich allmählich in dunkelorangefarbene Krystalle umwandelt. — $C_{21}H_{24}N_2O_2.(HCl.AuCl_3)_2 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Cinchotenidin $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$. *B.* Entsteht, neben Ameisensäure, bei der Oxydation von Homocinchonidin (SKRAUP, VORTMANN, *A.* 197, 235) oder Cinchonidin (HESSE, *B.* 14, 1892) mit $KMnO_4$. — *D.* Wie bei Cinchotenin (S. 840). — Fadenförmige Krystalle (aus absolutem Alkohol); monokline Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 256° (kor.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich gut in heifsem; löslich in 600 Thln. siedendem, absolutem Alkohol. Leicht löslich in verdünnten Säuren, Alkalien und Erden; wird, aus der Lösung in Kali oder Baryt, durch CO_2 gefällt. Verhält sich gegen Silber-, Kupfer- und Bleisalze wie Cinchotenin. Die Lösungen in verd. Schwefel- oder Salpetersäure fluoresciren nicht. Linksdrehend; in salzsaurer Lösung ist $[\alpha]_D = -201,4°$ (HESSE). Liefert, bei der Oxydation durch CrO_3 (und verd. H_2SO_4), Cinchoninsäure und Cincholoiponsäure (SCHNIDERSCHITSCH, *M.* 10, 54). $C_{18}H_{20}N_2O_3 + O_3 = C_{10}H_7NO_2 + C_8H_{13}NO_4$. — $(C_{18}H_{20}N_2O_3.2HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, rhombische Tafeln (aus verdünnter Salzsäure). — $(C_{18}H_{20}N_2O_3)_2.H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Krystallisirt sehr schwer in kleinen Prismen. Aeufserst löslich in Wasser.

9. **Aricin** $C_{23}H_{26}N_2O_4$ (HESSE, *A.* 185, 320). *V.* Neben Cusconin in der Cuscorinde (vgl. PELLETIER, CORRIOL, *Berz. Jahresb.* 9, 222; 13, 265; MANZINI, *Berz. Jahresb.* 24, 403). — *D.* Man zieht die zerkleinerte Rinde mit Alkohol aus, übersättigt das alkoholische Extrakt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherschicht wird mit starker Essigsäure geschüttelt und die saure Lösung mit NH_3 neutralisirt. Es scheidet sich Arcinacetat aus, das Filtrat giebt mit Ammoniumsulfat einen Niederschlag von Cusconinsulfat (H.). Darstellung nach MOISSAN und LANDRIN: *Bl.* [3] 4, 258. — Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 188°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in $CHCl_3$; löslich bei 18° in 20 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72) und in 235 Thln. Alkohol (von 80%). Die alkoholische Lösung reagirt kaum alkalisch; die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Wird von koncentrirter Salpetersäure dunkelgrün gefärbt und löst sich mit grünlichgelber Farbe. Wird von koncentrirter Salpetersäure dunkelgrün gefärbt und löst sich mit grünlichgelber Farbe. Ist in alkoholischer oder ätherischer Lösung linksdrehend, in salzaurer inaktiv. Für die Lösung in Aether (spec. Gew. = 0,72) ist $[\alpha]_D = -94,7°$ (H.); für die alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D = -58°18'$ (M., L.). Schmeckt nicht bitter. Charakteristisch für Aricin sind die Eigenschaften des Dioxalates und Acetates.

Ar = $C_{23}H_{26}N_2O_4$. — $Ar.HCl + 2H_2O$. Zarte Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol und $CHCl_3$. Lauwarmes Wasser scheidet aus dem Salz amorphes Aricin ab. — $(Ar.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Orangefarbener, amorpher Niederschlag. — Ar.HJ. Zarte Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Jodkaliumlösung. — $Ar.HNO_3$. Zarte Prismen, fast unlöslich in kalter, verdünnter Salpetersäure, ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $Ar_2.H_2SO_4$. Gallertartige Masse aus zarten Nadeln bestehend; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ar.H_2SO_4$. Kleine Prismen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_2H_4O_2 + 3H_2O$. Kleine Krystallkörner; äußerst schwer löslich in kaltem Wasser. — Dioxalat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, der sich später in Rhomboëder umwandelt. Löst sich bei 18° in 2025 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{23}H_{26}N_2O_4.CNSH$. Kleine Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Salicylat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_7H_6O_3 + 2H_2O$. Blassgelber, pulveriger Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Salzsaures Aricin verbindet sich mit Phenol.

10. **Cusconin** $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 2H_2O$. *V.* Siehe Aricin (HESSE, *A.* 185, 301). — *D.* Das Cusconinsulfat wird auf Tüchern gesammelt, mit NH_3 zerlegt und die freie Base wiederholt aus Aether umkrystallirt. — Mattglänzende Blättchen (aus Aether). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 110°. Fast unlöslich in Wasser; löslich bei 18° in 35 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72), leichter in Alkohol und Aceton, sehr leicht in $CHCl_3$; sehr schwer in Benzol und Ligroïn. Die alkoholische Lösung reagirt sehr schwach alkalisch. Die sauren Lösungen fluoresciren nicht. Linksdrehend; in salzsaurer Lösung stärker als in alkoholischer. Für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -54,3°$. Wird von koncentrirter Salpetersäure dunkelgrün gefärbt und löst sich darin mit grünlichgelber Farbe. Die Salze des Cusconins reagiren meist sauer und scheiden sich häufig als Gallerten ab, besonders gilt dies für das charakteristische Sulfat. Isomer mit Concusconin.

Cu = $C_{23}H_{26}N_2O_4$. — Das salsaure Salz ist ein gallertartiger Niederschlag. — $Cu.HCl.HgCl_2 + 2H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — $(Cu.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Dunkelgelber, amorpher Niederschlag. — $Cu_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Gallerte, die zu einer gelben, hornartigen Masse austrocknet. Leicht löslich in starkem Alkohol; beim Verdunsten dieser Lösung an der Luft scheidet sich das Salz in blätterig-krystallinischen, dann in gallertartigen Massen ab. — Rhodanid $C_{23}H_{26}N_2O_4.CNSH + 2H_2O$. Blassgelber, pulveriger Niederschlag.

11. **Cusconidin.** *V.* In der Cuscorinde (HESSE, *B.* 10, 2162; *A.* 200, 303). Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Cusconinsulfates und wird daraus durch NH_3 gefällt (HESSE, *A.* 185, 301). — Blassgelbe, amorphe Flocken. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Salze sind amorph.

12. **Cuscamin.** *V.* In der Rinde von Cinchona pubescens *Vahl.* (HESSE, *A.* 200, 304). — *D.* Man verfährt wie bei der Darstellung des Aricins, entfernt das Aricin durch Essigsäure und fällt dann mit sehr wenig Salpetersäure, in der Kälte. Der nach 24 Stunden gesammelte Niederschlag wird mit Natron zerlegt, die freien Alkaloïde in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand in wenig kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Cuscamin, während Cuscamidin gelöst bleibt. — Platte Prismen. Schmilzt, unter Bräunung, bei 218°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, mäfsig in kaltem Alkohol. — Das salzsaure Salz ist eine Gallerte, das Sulfat und Oxalat krystallisiren.

13. **Cuscamidin.** *V.* und *D.* Siehe Cuscamin (HESSE). — Gleicht sehr dem Cusconidin. Ist vielleicht ein Umwandlungsprodukt des Cuscamins.

14. **Chinamin** $C_{19}H_{24}N_2O_2$ (HESSE, *A.* 207, 288). *V.* In der Rinde von Cinchona succirubra (HESSE, *A.* 166, 266) von Britisch-Indien und Java; in der Rinde von C. officinalis, C. Calisaya u. s. w.; besonders reich ist die Rinde von C. Calisaya var. Ledgeriana (HESSE); in vielen südamerikanischen Rinden (HESSE, *B.* 10, 2157). In der Chinarinde von Sikkhim (DE VRIJ, *J.* 1874, 874). — *D.* Die aus den Rinden ausgezogenen Basen werden an H_2SO_4 gebunden, die mit NH_3 neutralisirte Lösung mit Seignettesalz gefällt und das Filtrat davon mit Natron. Dem Niederschlage der freien Basen wird, durch Aether, das Chinamin entzogen (HESSE, *A.* 166, 266). Man reinigt es durch Lösen in absolutem Aether, Umkrystallisiren aus starkem Alkohol und Binden an Salpetersäure (OUDEMANS, *A.* 197, 50). — Oder man löst die Basen in Essigsäure und versetzt die neutralisirte, warme Lösung mit Rhodankaliumlösung, bis nach dem Erkalten der Lösung in derselben kein Cinchonin mehr nachzuweisen ist. Die filtrirte Lösung wird dann mit Natron gefällt und der Niederschlag in der kleinsten Menge Alkohol (von 80%) kochend gelöst. Das beim Erkalten auskrystallisirende Chinamin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (HESSE). — Lange Prismen (aus kochendem, verdünntem Alkohol). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 172°. Löst sich bei 16° in 1516 Thln. Wasser; bei 20° in 105 Thln. Alkohol (von 80%); bei 20° in 32 Thln., bei 15° in 55 Thln. (H.) und bei 16° in 48,5 Thln. reinen Aethers (O.). Sehr leicht löslich in starkem Alkohol und in siedendem Aether, leicht in kochendem Benzol und Ligroïn. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +104{,}5°$ (H.); für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +93{,}5°$ (H.; O.). Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Wird von Oxydationsmitteln lebhaft angegriffen. Das salzsaure Salz giebt mit $AuCl_3$ einen gelblichweifsen, amorphen Niederschlag, der sich bald purpurroth färbt und Gold abscheidet; gleichzeitig färbt sich die Lösung roth. Wird von $PtCl_4$ nur in ganz koncentrirter Lösung gefällt; der Niederschlag zersetzt sich leicht. Beim Kochen mit Alkohol und Aethyljodid entsteht ein amorphes Additionsprodukt, das, bei anhaltendem Behandeln mit kochendem Wasser, jodwasserstoffsaures Chinamin abspaltet. Liefert, beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, Acetylapochinamin. Wandelt sich, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, in Chinamidin um; erhitzt man das trockne Sulfat auf 100°, so entsteht Chinamicin und bei 120—130° Protochinamicin. Beim Kochen mit konc. Salzsäure wird Apochinamin gebildet und beim Erhitzen mit höchst koncentrirter Salzsäure auf 140° eine kautschukähnliche, unlösliche Masse, aber kein CH_3Cl. Verbindet sich nicht mit Phenol (HESSE, *A.* 182, 163).

Reaktion auf Chinamin. Man schreibt mit einer viel überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Chinaminlösung auf Papier und setzt dieses den Dämpfen von ClO_2 aus. Die Schriftzüge färben sich olivenfarbig und beim Aussetzen an die Luft azur- bis schwarzblau; auf Zusatz von Wasser werden sie rosaroth (OUDEMANS).

Salze: HESSE, *A.* 207, 290. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl + H_2O$. Derbe Prismen, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$ (H.). Blassgelber Niederschlag. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in reinem Wasser, aber nach dem Trocknen nur sehr schwer. Ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HClO_3$. Rhombische Krystalle. Löst sich bei 16° in 137 Thln. Wasser, viel leichter in Alkohol (O.). — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HBr + H_2O$ Prismen. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HJ$. Krystalle. Löst sich bei 16° in 71 Thln. Wasser (O.); bei 15° in 79 Thln. (H., *A.* 199, 335). — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HNO_3$. Monokline Krystalle; löst sich bei 15° in 16,53 Thln. Wasser (O.). — Das Oxalat krystallisirt nicht und ist in Wasser sehr leicht löslich (OUDEMANS, *A.* 209, 42).

Chinamidin $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *B.* Bei längerem Stehen von Chinamin mit Salzsäure in der Kälte, rascher beim Erhitzen mit (4 Mol.) Salzsäure (von 13%), Essigsäure oder mit Weinsäure auf 130°; bei längerem Kochen von Chinamin mit 1 procentiger Schwefelsäure (HESSE, *A.* 207, 299). *D.* Man erhitzt zwei Stunden lang 4 g Chinamin mit 2 g Weinsäure und 18 g Wasser auf 130°. Die noch warme Lösung fällt man mit NaCl, zerlegt den Niederschlag mit Natron und krystallisirt die freie Base aus Alkohol um. — Warzen. Schmelzp.: 93°. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in $CHCl_3$ und Aether. Reagirt stark basisch und wird, aus saurer Lösung, nur durch Natron völlig ausgefällt, nicht aber durch NH_3 oder Soda. Schwach rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und p = 2 ist $[\alpha]_D = +4{,}5°$. Die salzsaure Lösung giebt mit $AuCl_3$ eine eben solche purpurrothe Fällung wie Chinamin, wird aber von koncentrirter Salzsäure nicht in Apochinamin umgewandelt. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl + H_2O$. Derbe Prismen; leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Kochsalzlösung. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag, wenig löslich in

Wasser, leicht in Säuren. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.HBr + H_2O$. Derbe Prismen. — Oxalat $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4 + 4H_2O$. Rhombische Blättchen, aus kochendem Wasser, worin das Salz ziemlich leicht löslich ist.

Chinamicin $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Chinamin mit verdünnten Mineralsäuren oder mit organischen Säuren (Essigsäure, Weinsäure) auf 130° (Hesse, *A.* 207, 303). — *D.* Man löst gleiche Moleküle Chinamin und H_2SO_4 in Alkohol, verdunstet bei 60 bis 80° und erhitzt den Rückstand einige Stunden auf 100°. Wird, durch wiederholtes Lösen in Essigsäure und Fällen mit $NaHCO_3$, von etwa beigemengtem Chinamidin befreit. — Scheidet sich, aus der Lösung in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, amorph ab. Wird, durch Fällung, in Flocken erhalten, die bald krystallinisch werden und dann bei 109° schmelzen. Die amorphe Base schmilzt um einige Grade niedriger. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = +38,1°$. Kräftige Base. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber Niederschlag.

Protochinamicin $C_{17}H_{20}N_2O_2$. *B.* Beim Erhitzen von festem Chinaminsulfat $C_{19}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4$ auf 120—130° entsteht in Wasser unlösliches Protochinamicinsulfat (Hesse, *A.* 207, 305). Das Salz wird durch Baryumacetat zerlegt. — Die freie Base wird in hellbraunen, amorphen Flocken gefällt. — $(C_{17}H_{20}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Brauner, flockiger Niederschlag.

Apochinamin $C_{19}H_{22}N_2O$. *B.* Bei drei Minuten langem Kochen von 1 Thl. Chinamin oder Chinamicin mit 20 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) oder mit 10 Thln. Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 3 Vol. H_2O) (Hesse, *A.* 207, 294). — Blättchen oder flache, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, viel weniger in kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und ist inaktiv; die salzsaure Lösung ist linksdrehend. Wird aus den Lösungen, durch Alkalien, in Flocken gefällt, welche bald krystallinisch werden. Schwache Base; die Salze reagiren sauer. — Ap = $C_{19}H_{22}N_2O$. — Ap.HCl + $^1/_2$ H_2O. Scheidet sich, aus alkoholischen Lösungen, in Körnern ab. — $(Ap.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher, bald krystallinisch werdender Niederschlag. — $Ap.HNO_3$. Derbe Krystallkörner, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Oxalat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. Kurze, dicke Prismen oder Körner, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, schwer in kaltem. — Tartrat $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + xH_2O$. Sternförmig gruppirte Prismen; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Acetapochinamin $C_{21}H_{24}N_2O_2 = C_{19}H_{21}(C_2H_3O)N_2O$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Apochinamin mit Essigsäureanhydrid auf 60—80° (Hesse). — Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in verdünnten Säuren. Wird, aus sauren Lösungen, durch Alkalien harzig gefällt. Wird von alkoholischem Kali rasch verseift. — $(C_{21}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelber, amorpher Niederschlag.

15. **Hydrocinchonidin, Cinchamidin** $C_{19}H_{24}N_2O$. *V.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Homocinchonidinsulfates (Hesse, *A.* 214, 1; vgl. Forst, Böhringer, *B.* 14, 1270; 15, 520). Die Lauge wird mit NH_3 gefällt, der Niederschlag wiederholt aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, dann in überschüssiger Salzsäure gelöst und fraktionnirt mit Dinatriumtartrat gefällt. Die letzten Niederschläge halten das Cinchamidin, das man in schwefelsaurer Lösung mit $KMnO_4$ behandelt, um eine Beimengung zu zerstören (Hesse). Oder: man stellt aus dem Tartrat das salzsaure Salz dar, zerlegt dieses durch NH_3 und kocht die freie Base wiederholt mit kleinen Mengen $CHCl_3$ aus, welche Hydrocinchonidin ungelöst hinterlassen. — Sechsseitige Blättchen oder platte Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 229—230°. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether; in Alkohol viel schwerer löslich als Cinchonidin und Homocinchonidin. Sehr wenig löslich in kochendem Chloroform. Entfärbt, in schwefelsaurer Lösung, Kaliumpermanganat erst nach einiger Zeit. Unlöslich in Natronlauge und Barytwasser. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2 und t = 15° ist $[\alpha]_D = -98,4°$. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure fluorescirt nicht. Giebt mit Chlor und NH_3 nicht die Chininreaktion. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und H_2SO_4, Cinchoninsäure. Wird beim Erhitzen mit 8—10 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 160° nicht angegriffen. Starke Base; neutralisirt die Säuren vollständig. Die Salze schmecken äufserst bitter.

Salze: Hesse. — $C_{19}H_{24}N_2O.HCl + 2H_2O$. Kurze, sechsseitige Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und besonders in Alkohol. — $(C_{19}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Orangefarbene, sechsseitige Blättchen. — $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.H_2S_2O_3 + H_2O$. Nadeln. Löslich bei 10° in 117 Thln. Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O.H_2SO_4 + 4H_2O$. Glänzende, platte Prismen. Ziemlich

schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Nadeln. Löslich bei 10° in 57 Thln. Wasser, leicht in Alkohol. — Oxalat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_2H_2O_4$. Kleine, glänzende Nadeln. — Tartrat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_4H_6O_6$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und fast unlöslich in Seignettesalzlösung. — Chinat $C_{19}H_{24}N_2O.C_7H_{12}O_6$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol. — Rhodanid $C_{19}H_{24}N_2O.HCNS$. Krystallinischer Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Phenolsulfat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.SO_3.C_6H_6O + 5H_2O$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser.

Amorphes Hydrocinchonidin. *B.* Das Sulfat entsteht beim Schmelzen von Hydrocinchonidinsulfat (Hesse). — Amorph. Schmilzt unter 100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Natronlauge. Reagirt basisch. — $C_{19}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher, flockiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Das neutrale Oxalat ist amorph und leicht löslich in Wasser und $CHCl_3$.

Acetylhydrocinchonidin $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_{19}H_{23}(C_2H_3O)N_2O$. *D.* Aus Hydrocinchonidin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (Hesse). — Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 42°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton und Säuren. Die alkoholische Lösung reagirt basisch. — Die Salze sind amorph und in Wasser leicht löslich. — $C_{21}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Erbsgelber, flockiger, amorpher Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser.

16. **Cinchotin** $C_{19}H_{24}N_2O$. *V.* In den Chinarinden; begleitet das Cinchoninsulfat (Skraup, *A.* 197, 362). Wurde zuerst von Caventou und Willm (*A. Spl.* 7, 248) beobachtet und für ein Oxydationsprodukt des Cinchonins (durch $KMnO_4$) gehalten (vgl. Böhringer, Forst, *B.* 14, 1266; *B.* 15, 520; Hesse, *A.* 166, 256). — *D.* Man behandelt eine verdünnte Lösung von rohem Cinchoninsulfat, in der Kälte, mit Chamäleonlösung. Hierbei wird das Chinchonin oxydirt, während das Cinchotin unverändert bleibt. Vom Cinchonin trennt man es durch Darstellung des Disulfates; Cinchonindisulfat ist in Alkohol weniger löslich als Cinchotinsulfat (B., F., *B.* 15, 520). Zur Trennung vom Cinchonin werden die Hydrochloride in wenig konc. HCl gelöst und mit wenig überschüssigem KJ versetzt, wobei sich nur jodwasserstoffsaures Cinchotin ausscheidet (Pum, *M.* 16, 68). — Feine Prismen und Schüppchen. Schmelzp.: 268° (W., C.); kor. 277,3° (Skraup, *A.* 197, 369). Löst sich bei 16° in 1360 Thln. Wasser; bei 20° in 534 Thln. Aether (Hesse); 1 l Alkohol (von 90%) löst bei 15° 7,25 g (W., C.). Rechtsdrehend. Giebt, mit Chomsäuregemisch, Cincholoipon und Cinchoninsäure. Durch Behandeln mit PCl_5 und dann mit alkoholischem Kali entsteht Dihydrocinchen. Wird, in der Kälte, von $KMnO_4$ nur sehr langsam angegriffen. Wird, beim Kochen mit HJ (spec. Gew. = 1,7), nicht verändert.

Salze: Forst, Böhringer, *B.* 14, 436, 1266. — Ci = $C_{19}H_{24}N_2O$. — Ci.HCl + $2H_2O$. Feine Nädelchen. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 10° in 47,2 Thln. Wasser. — Ci.2HCl. Krystalle. Schwer löslich in Weingeist, sehr leicht in Wasser. Molek.-Brechungsvermögen = 105,5° (Miller, Rohde, *B.* 28, 1076). — Ci.2HCl.$PtCl_4$. Orangerothe Krystallkörner (Skraup). — Ci.HBr + $2H_2O$. — Ci.2HBr. Nadelförmige Prismen. — Ci.HJ + H_2O. Nadeln. — Ci.2HJ. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 260—262° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — Ci.HNO_3 + H_2O. Scheidet sich als Oel ab, das allmählich zu Krystalltafeln erstarrt. — $Ci_2.H_2SO_4 + 12H_2O$. Feine Nadeln (aus Wasser). Tafelförmige, hexagonale Prismen (aus Alkohol). 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 13° in 30,5 Thln. Wasser. — Oxalat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$ (F., B.). Krystalldrusen. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 10° in 86 Thln. Wasser. — Tartrat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadelförmige Prismen, in Wasser leicht löslich. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 16° in 56,8 Thln. Wasser. — Ditartrat $C_{19}H_{24}N_2O.C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Nadeln. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich bei 16° in 78 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{19}H_{24}N_2O.CNSH$. Lange Nadeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in koncentrirter Rhodankaliumlösung. — Benzoat $C_{19}H_{24}N_2O.C_7H_6O_2$. Kleine Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Jodmethylat $C_{19}H_{24}N_2O.CH_3J$. Krystalle. Wird von kalter Kalilauge nicht zerlegt (F. B.).

Cinchotinchlorid $C_{19}H_{23}ClN_2$. *B.* Man trägt allmählich (1 Thl.) bei 110° getrocknetes, salzsaures Cinchotin, gelöst in (100 Thln.) $CHCl_3$, in (1,3 Thle.) gepulvertes PCl_5, übergossen mit $CHCl_3$, ein, erhitzt und lässt einige Zeit stehen (Königs, Hörlin, *B.* 27, 2291). — Krystalle (aus Aether). Schmilzt gegen 85—87°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Dihydrocinchen $C_{19}H_{22}N_2$.

17. **Hydrocinchonin** $C_{19}H_{24}N_2O$. *V.* In der China cuprea (Hesse, *B.* 15, 855). — Schmelzp.: 256°. — $C_{19}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbes, amorphes Pulver.

18. **Conchinamin** $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *V.* Begleitet das Chinamin in den Rinden von Cinchona succirubra und C. rosulenta (Hesse, *A.* 209, 62; Oudemans, *A.* 209, 38). — *D.* Die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Chinamins wird verdampft, der Rückstand mit Ligroïn ausgekocht und die erkaltete und filtrirte Ligroïnlösung mit verdünnter Essigsäure behandelt. Die saure Lösung übersättigt man mit verdünnter Natronlauge, löst den mit lauwarmem Wasser gewaschenen Niederschlag in heifsem Alkohol und sättigt die Lösung mit Salpetersäure (gleiche Volume Säure und Wasser). Das nach einigen Tagen auskrystallisirte Conchinaminnitrat krystallisirt man aus kochendem Wasser um, löst es in heifsem Alkohol (von 60%) und fällt mit NH_3 (Hesse). Nach Oudemans bindet man das Gemenge von Chinamin und Conchinamin an Oxalsäure. Das Conchinaminsalz ist bedeutend schwerer löslich als das Chinaminsalz. — Trikline Krystalle (aus Weingeist von 80%). Schmelzp.: 121° (H.), 123° (O.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in starkem Weingeist und $CHCl_3$. 100 Thle. Weingeist (von 91%) lösen bei 19° 13,5 Thle.; 100 Thle. (von 41%) lösen bei 18° 0,38 Thle. (O.). 100 Thle. Aether lösen bei 15° 13,5 Thle.; 100 Thle. Benzol lösen bei 18° 24,4 Thle.; 100 Thle. CS_2 lösen bei 18° 6,05 Thle. Conchinamin (O.). Die alkoholische Lösung reagirt stark basisch. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol von 97% bei 15° und $p = 2$ ist $[\alpha]_D = +204,6°$ (H.). Das Drehungsvermögen schwankt je nach dem angewandten Lösungsmittel von 178—205° (O.). Verhält sich gegen $PtCl_4$, $AuCl_3$, Salpeterschwefelsäure wie Chinamin.

Salze: Hesse; Oudemans. — Co = $C_{19}H_{24}N_2O_2$. — Co.HCl. Oktaëdrische Krystalle; ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (H.). Ist amorph (O.). — $Co.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure (H.). Hält $3H_2O$ (O.). — $Co.HClO_3$. Monokline Nadeln. Löst sich bei 16° in 104 Thln. Wasser; wenig löslich in kaltem Alkohol (O.). — $Co.HClO_4$. Lange, monokline Nadeln. Löst sich bei 16° in 396 Thln. Wasser (O.). — Co.HBr. Monokline Krystalle. Löslich bei 16° in 25,8 Thln. Wasser (O.). — Co.HJ. Blättchen. Löst sich bei 16° in 106 Thln. Wasser, viel leichter in heifsem Wasser und Weingeist. — $Co.HNO_3$. Rhombische Krystalle. Löslich bei 15° in 76,1 Thln. und bei 100° in 8,1 Thln. Wasser (O.). Etwas leichter löslich in Alkohol. — $(Co)_2.H_2SO_4$. Sehr lange Prismen (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Formiat $Co.CH_2O_2$. Monokline Krystalle; löslich bei 15° in 10,77 Thln. Wasser (O.). — Acetat $Co.C_2H_4O_2$. Grofse, tetragonale Krystalle. Löst sich bei 13,5° in 10,11 Thln. Wasser; viel leichter in Alkohol (O.). — Oxalat $(Co)_2.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle; löslich in 82,33 Thln. Wasser von 17° (O.); viel leichter löslich in Weingeist. Schmilzt bei 105° und verwandelt sich zunächst in Chinamicinoxalat und dann in Apochinaminsalz (H.). — Das Dioxalat ist amorph. — Das Tartrat ist amorph und in kaltem Wasser sehr löslich (O.). — Chinasaures Conchinamin $C_{19}H_{24}N_2O.C_7H_{12}O_6 + 2H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.).

19. **Hydrochinin** $C_{20}H_{26}N_2O_2 + 2H_2O$. *V.* Begleitet das Chinin in den Chinarinden (Hesse, *B.* 15, 856; *A.* 241, 257). — *D.* Zur Trennung von Chinin bindet man die Basen an ein Mol. H_2SO_4; dann krystallisirt zunächst das Chininsalz aus. Den Rest an Chinin zerstört man durch $KMnO_4$, fällt dann mit NaOH und schüttelt mit Aether aus. — Wird aus saurer Lösung, durch Alkalien, amorph gefällt und erstarrt allmählich krystallinisch. Nadeln (aus $CHCl_3$ oder Aether). Schmilzt, nach dem Entwässern, bei 172,3° (kor.) (Lenz, *Fr.* 27, 561). Schwer löslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Aceton, leicht in NH_3, aber nicht in Natronlauge. Reagirt basisch. Schmeckt bitter. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 95%), bei $p = 2,4$ und $t = 20°$ ist $[\alpha]_D = -142,2°$. Für die Lösung in 1 Vol. Alkohol (von 97%) und 2 Vol. $CHCl_3$ bei $p = 1,901$ und $t = 17,8°$ ist $[\alpha]_D = -160° 15'$ (Lenz). Giebt mit Chlor und NH_3 die Chininreaktion. Wird von angesäuerter Chamäleonlösung schwer angegriffen. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt blau, wie Chinin. Beim Erhitzen des Sulfates für sich auf 140° entsteht Hydrochinicinsulfat. Beim Erhitzen des Sulfates mit überschüssiger Schwefelsäure (auf 140°) erfolgt aber keine Umwandlung. Beim Auflösen von Hydrochinin in kaltem Vitriolöl entsteht eine Sulfonsäure. Salzsäure spaltet Hydrochinin bei 150° in CH_3Cl und Hydrocupreïn $C_{19}H_{24}N_2O_2$. — Wirkt fiebertreibend wie Chinin.

Salze: Hesse, *A.* 241, 261. — Hch. = $C_{20}H_{26}N_2O_2$. — $Hch.HCl + 2H_2O$. Lange, platte Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $2(Hch.HCl) + HgCl_2$. Kleine, platte Nadeln. — $(Hch.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Hch.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser; wenig löslich in HCl. — $Hch.2HCl.2AuCl_3$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $Hch.HBr + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Hch.2HBr + 3H_2O$. Lange Nadeln, sehr leicht

löslich in Wasser. — Hch.2HJ + $4H_2O$. Gelbe, glänzende Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. Hält $3H_2O$ (Pum, *M.* 16, 72). — 2Hch + $H_2S_2O_3$ + $2H_2O$. Kleine Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — 2Hch + H_2SO_4 + 6 und $8H_2O$. Kurze Prismen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 15° in 348 Thln. Wasser. Unlöslich in Aether, kaum löslich in $CHCl_3$. Leicht löslich in einem Gemisch aus 2 Vol. $CHCl_3$ und 1 Vol. Alkohol (von 97%). Für die wässrige Lösung mit 4 Mol. HCl, bei p = 4 und t = 15°, ist $[\alpha]_D = -220°$. — 2Hch + H_2SO_4 + C_6H_6O (Phenol) + $2H_2O$. Kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Hch.H_2SO_4 + $3H_2O$. Lange, dünne Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in heifsem Aceton. — 2Hch.H_2CrO_4 + $6H_2O$. Lange, goldglänzende Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 15° in 663 Thln. Wasser (de Vrij, *Fr.* 27, 112). — 2Hch.H_3PO_4 + $7H_2O$. Kleine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — 3Hch.2H_3AsO_4 + $10H_2O$. Lange Nadeln.

Acetat Hch.$C_2H_4O_2$ + $5H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Oxalat 2Hch. + $C_2H_2O_4$ + $6H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Unlöslich in Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 15° in 470 Thln. Wasser. — Tartrat 2Hch. + $C_4H_6O_6$ + $2H_2O$. Prismen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 17° in 545 Thln. Wasser; $[\alpha]_D = -176,35°$. — Citrat 3Hch + $C_6H_8O_7$ + $10H_2O$. Kleine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Benzoat Hch.$C_7H_6O_2$. Kleine Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Salicylat Hch.$C_7H_6O_3$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Piperonat Hch.$C_8H_6O_4$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in $CHCl_3$.

Additionsprodukte des Hydrochinins (Hesse, *A.* 241, 259) **Anetholhydrochinin** $2C_{20}H_{26}N_2O_2 + C_{10}H_{12}O + 2H_2O$. Glasglänzende Prismen. Unlöslich in Wasser. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Conchininhydrochinin $C_{20}H_{26}N_2O_2 + C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Aether).

Cupreïnhydrochinin $C_{20}H_{26}N_2O_2 + C_{19}H_{22}N_2O_2 + 2H_2O$. Glasglänzende Nadeln (aus Aether).

Methylhydrochinin. Bei 24stündigem Stehen einer mit (1 Mol.) CH_3J versetzten alkoholischen Hydrochininlösung scheidet sich die **Verbindung** $C_{20}H_{26}N_2O_2.CH_3J + C_2H_6O$ aus (Hesse, *A.* 241, 275). Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in blassgelben Prismen, verliert bei 100° den Alkohol und schmilzt bei 218°. Sie löst sich nicht in Wasser und wenig in kaltem Alkohol. — Die daraus dargestellte freie Base ist firnissartig, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. — $C_{20}H_{26}N_2O_2.CH_3Cl + 2H_2O$. Lange Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{20}H_{26}N_2O_2.CH_3Cl.HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in orangerothe Nadeln umwandelt. — $(C_{20}H_{26}N_2O_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Blassgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{26}N_2O_2.CH_3J + CH_3.OH$. Prismen.

Acetylhydrochinin $C_{22}H_{28}N_2O_3 = C_{20}H_{25}N_2O_2(C_2H_3O)$. *B.* Aus Hydrochinin und Essigsäureanhydrid bei 80° (Hesse, *A.* 241, 278). — Firniss. Schmilzt gegen 40°. Wenig löslich in Wasser und NH_3, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und in Säuren. Für die Lösung in 4 Mol. HCl und bei p = 3, t° = 15° ist $[\alpha]_D = -73,9°$. Färbt sich mit Chlorkalk und NH_3 intensiv grün. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 fluorescirt grün. $C_{22}H_{28}N_2O_3.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Feinpulveriger Niederschlag. — $(C_{22}H_{28}N_2O_3)_2.H_2SO_4 + 9H_2O$. Lange Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether.

Hydrochininsulfonsäure $C_{20}H_{26}N_2SO_5 + H_2O$. *B.* Beim Auflösen von Hydrochinin in kaltem Vitriolöl (Hesse, *A.* 241, 283). Man giefst die Lösung in Wasser und neutralisirt nahezu mit NH_3. — Kleine Würfel (aus Wasser oder Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 239° unter Dunkelfärbung. Unlöslich in Aether und $CHCl_3$, schwer löslich in NH_3 und Natron, sehr leicht in verd. Säuren. Schmeckt intensiv bitter. — $(C_{20}H_{26}N_2SO_5)_2.2HCl.PtCl_4 + 8H_2O$. Blassgelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Hydrochinicin $C_{20}H_{26}N_2O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrochininsulfat $C_{20}H_{26}N_2O_2.H_2SO_4$ auf 140° (Hesse, *A.* 241, 273). — Gelblicher Firniss. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in verdünnten Säuren. Für die Lösung in 3 Mol. HCl und bei p = 3 und t° = 15° ist $[\alpha]_D = -17°$. Reagirt stark basisch. Die Lösung in verdünnter H_2SO_4 ist intensiv gelb gefärbt und fluorescirt nicht. Mit Chlorwasser und NH_3 entsteht eine gelblichgrüne Färbung. — $C_{20}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in kleine, orangefarbene Krystalle umsetzt. Unlöslich in Wasser. — Das Oxalat ist gelbbraun, amorph und löst sich leicht in $CHCl_3$ (Unterschied von Chinicin).

Hydrocupreïn $C_{19}H_{24}N_2O_2$. *B.* Bei 6—8stündigem Erhitzen auf 140—150° von 1 Thl. Hydrochininsulfat mit 8 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,125) entstehen CH_3Cl und Hydrocupreïn (HESSE, *A.* 241, 280). Man übersättigt das Produkt mit verdünnter Natronlauge, schüttelt mit Aether aus und neutralisirt dann die Natronlösung durch H_2SO_4. Das ausfallende Hydrocupreïnsulfat zerlegt man durch NH_3. Das Hydrojodid entsteht bei 3stündigem Erhitzen auf 100° von 5 g jodwasserstoffsaurem Hydrochinin mit 50 g HJ (spec. Gew. = 1,7) (PUM, *M.* 16, 73; SKRAUP, *M.* 12, 431). — Scheidet sich aus der Aetherlösung als ein Firniss aus. Die aus den Salzen, durch NH_3, gefällte Base bildet ein Krystallpulver und hält $2H_2O$. Schmelzp.: 168—170°. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in Natronlauge, ziemlich leicht in Aether. Lässt sich der Lösung in Natron nicht durch Aether entziehen. Reagirt stark basisch. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt. Färbt sich mit Chlorkalk und NH_3 intensiv grün. Die Lösung in verd. H_2SO_4 fluorescirt nicht. Sehr beständig gegen $KMnO_4$. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.2HCl + H_2O$. Nadeln oder rhombische Oktaëder. Sehr leicht löslich in reinem Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Orangerother Niederschlag, aus kleinen, platten Nadeln bestehend. Fast unlöslich in Wasser. — $C_{19}H_{24}N_2O_2.2HJ$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 239—240° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2.H_2SO_4$. Kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Tartrat $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

20. **Dicinchonin** $C_{38}H_{44}N_4O_2$. *V.* Findet sich, neben Cinchonin, Cinchonidin und Homocinchonidin, in der Rinde von Cinchona rosulenta und von C. succirubra (HESSE, *A.* 227, 154). — *D.* Man zieht die Alkaloide aus der Rinde von C. rosulenta wie gewöhnlich aus und fällt die neutrale, schwefelsaure Lösung derselben durch Seignettesalz. Das Filtrat vom Niederschlage wird mit NH_3 übersättigt und mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt. Die erhaltene ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Essigsäure, neutralisirt die saure Lösung und fällt fraktionnirt mit Rhodankalium. Hierbei fällt zunächst das Dicinchoninrhodanat aus, anfangs zugleich mit Beimengungen. Der erste Niederschlag wird beseitigt, die folgenden aus Wasser umkrystallisirt, dann mit Natron und Aether behandelt und die ätherische Lösung, nach dem Waschen mit Wasser, an der Luft verdunstet. Den Rückstand löst man in etwas Alkohol, sättigt die Lösung mit HCl und verdunstet. — Amorph. Schmelzp.: 40°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aceton, weniger in Wasser und Ligroïn, unlöslich in Natronlauge. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei $t = 15°$ und $p = 1,516$ ist $[\alpha]_D = +91,7°$; für die wässrige Lösung des Hydrochlorids in Wasser, bei $p = 5$ und $t = 15°$, ist $[\alpha]_D = 58,7°$. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch und schmeckt intensiv bitter. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 keine Färbung. Beim Erhitzen mit konc. Salzsäure entweicht kein Methylchlorid. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 140—160°, völlig in Diapocinchonin um. — $C_{38}H_{44}N_4O_2.2HCl$. Vierseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{38}H_{44}N_4O_2.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$. Orangegelber, flockiger Niederschlag. Wenig löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Salzsäure. — Das Rhodanat ist amorph, ziemlich löslich in heifsem Wasser und sich daraus ölig abscheidend. Sehr schwer löslich in Rhodankaliumlösung.

21. **Diconchinin** $C_{40}H_{46}N_4O_3$. *V.* Findet sich in fast allen Chinarinden und ist der wesentliche Bestandtheil des käuflichen Chinoïdins. Das „amorphe Alkaloid“ aus den Chinarinden ist hauptsächlich Diconchinin (HESSE, *B.* 10, 2155). Lässt sich am leichtesten aus der Cuprea-Rinde (von Remijia pedunculata, Santander) darstellen (HESSE, *B.* 16, 59). — Amorph. Rechtsdrehend. Verhält sich gegen Chlorwasser und NH_3 wie Chinin. Die schwefelsaure Lösung fluorescirt. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Schwefelsäure, nicht in Chinicin um. Bildet amorphe Salze. — $C_{40}H_{46}N_4O_3.4HCl.2PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbes, dichtes Pulver (H., *B.* 16, 60).

22. **Javanin.** *V.* In der Rinde von Cinchona Calisaya var. javanica (HESSE, *B.* 10, 2162). — Rhombische Blättchen (aus Wasser). Löst sich sehr leicht in Aether, krystallisirt aber nicht beim Verdampfen desselben. Löst sich in verdünnter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe. — Das neutrale Oxalat krystallisirt in Blättchen.

23. **Paricin** $C_{16}H_{18}N_2O + \frac{1}{2}H_2O$. *V.* Neben Chinin, Cinchonin, Chinamin u. s. w. in der Rinde von Cinchona succirubra von Darjeeling (HESSE, *A.* 166, 263; *J.* 1879, 793; vgl. WINKLER, *Berz. Jahresb.* 27, 338; *J.* 1852, 536). — *D.* Die aus der Rinde dargestellten Basen werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Hierbei fällt Paricin aus, das man mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt. Dadurch bleibt Paricinsulfat ungelöst; man zerlegt es mit Soda, löst die freie Base in Aether und fällt, durch wenig Ligroïn, Un-

reinigkeiten und dann. durch mehr Ligroïn. Paracin aus (HESSE, *J.* 1879, 793). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., sehr schwer in Wasser und Ligroïn. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter, reagirt schwach alkalisch und ist inaktiv. — $(C_{16}H_{18}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelblicher, amorpher Niederschlag (H.).

24. Chrysanthemin $C_{14}H_{28}N_2O_3 = (CH_3)_3N{<}^{O.CO.C_5H_8(NH).CH_2}_{CH_2.CH.CH_2.CH_2OH}$. *V.* In den (geschlossenen) Blüthen von Chrysanthemum cinerariaefolium *Trevir.* (dalmatinisches Insektenpulver) (ZUCO, *G.* 21, 517). — *D.* Die Blüthen (1 Thl.) werden wiederholt mit Wasser ausgekocht, die wässrigen Auszüge (bis auf 3 Thle.) eingeengt und mit Bleizucker gefällt. Das Filtrat neutralisirt man mit NaOH und fällt mit Bleiessig (zuletzt unter Zusatz von etwas NaOH). Das durch H_2S entbleite Filtrat wird bis auf $^1/_5$ Thl. eingedunstet und anhaltend mit verd. H_2SO_4 (1 : 5) gekocht. Man fällt die filtrirte Lösung durch Jodwismuth-Jodkalium, zerlegt den gewaschenen Niederschlag durch H_2S und entfernt den gelösten H_2S durch $PbCO_3$ und HJ durch Ag_2O. — Syrup, der allmählich in Nädelchen krystallisirt. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol; sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser. Reagirt stark alkalisch. Inaktiv. Geht durch Oxydation in Oxychrysanthemin über. Wird von konc. HCl bei 180° nicht zerlegt. Zerfällt, beim Destilliren mit höchst konc. HJ, in CH_3J, C_2H_5J, $N(CH_3)_4J$ und Methylpiperidincarbonsäure $C_7H_{13}NO_2$ (Z., *G.* 25 [1] 257). Beim Erhitzen im Wasserdampfstrome auf 230° entstehen: CO_2, $N(CH_3)_3$, Amylenglykol, Hexahydropyridincarbonsäure und Dioxyamylpiperidin. Verdünnte Kalilauge wirkt nicht ein. Beim Kocken mit konc. Kalilauge erfolgt Spaltung in Trimethylamin und eine Base $C_{11}H_{21}NO_4$ und dann in Wasserstoff, CO_2, $N(CH_3)_3$, γ-Oxybuttersäure und Hexahydropyridincarbonsäure. — Die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{14}H_{28}N_2O_3.2HCl.PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{14}H_{28}N_2O_3.2HCl.2AuCl_3$. Goldgelbe Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in absol. Alkohol.

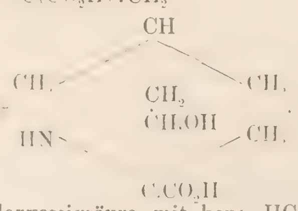
Jodmethylat $C_{14}H_{28}N_2O_3.2CH_3J$ (ZUCO). — $C_{14}H_{28}N_2O_3.2CH_3Cl.PtCl_4$. Orangegelbe Nädelchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Oxychrysanthemin $C_{14}H_{26}N_2O_4 = (CH_3)_3N{<}^{O.CO.C_5H_8.NH}_{CH_2.C(CH_3).CH_2.CO_2H}$. *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine kalt gehaltene Lösung von 10 g Chrysanthemin und 100 g NaOH in 1 l Wasser (ZUCO, *G.* 24, 523). Nach 24 Stunden zerstört man das Brom durch SO_2, säuert mit verd. H_2SO_4 an und fällt durch Jodwismuth-Jodkalium. Der gewaschene Niederschlag wird durch H_2S zerlegt und der HJ durch Ag_2O entfernt. — Syrup, der langsam krystallinisch erstarrt. Zerfällt, beim Kochen mit sehr konc. Kalilauge, in Wasserstoff, CO_2, $N(CH_3)_3$, Bernsteinsäure und Hexahydropyridincarbonsäure. — $C_{14}H_{26}N_2O_4.HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). — $C_{14}H_{26}N_2O_4.2HCl.2AuCl_3$. Niederschlag; goldglänzende Tafeln (aus heißem Wasser).

Verbindung $C_{11}H_{21}NO_4$. *B.* Bei 10tägigem Kochen, am Kühler, von 20 g Chrysanthemin mit 90 g KOH und 200 ccm H_2O (ZUCO, *G.* 21, 535). — $C_{11}H_{21}NO_4.AuCl_3$. Gelbe Nädelchen.

25. Alkaloïde der **Coca**-Blätter (Erythroxylon Coca *Lam.*) (NIEMANN, *J.* 1860, 365; W. LOSSEN, *A.* 133, 351).

I. Derivate der Säure $NH{<}^{CH_2.CH\;\;\;\;CH_2}_{\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;CH_2}$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad$ CH.OH
$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad$ $C(CO_2H).CH_2$.

Cocayloxyessigsäure $C_9H_{13}NO_5$ =  a. *Nor-l-Ecgonin.*

B. Beim Erhitzen von Cocaylbenzoyloxyessigsäure mit konc. HCl, im Rohr, auf 100° (EINHORN, *B.* 21, 3031). Beim allmählichen Eintragen von 900 ccm einer 3 procentigen

Chamäleonlösung in die Lösung von 6 g salzsaurem Ecgonin in $1^1/_2$ l Wasser und etwas Soda (EINHORN). Man stellt das Golddoppelsalz dar und zerlegt dieses durch H_2S und hierauf durch Ag_2O. — Lange Nadeln (aus Holzgeist und etwas Aether). Schmelzp.: 233°. — $C_8H_{13}NO_3.HCl + H_2O$. Krystalle. — $C_8H_{13}NO_3.HCl.AuCl_3 + 2H_2O$. Glänzende, gelbe Nadeln (aus Wasser); monokline Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 211°. Schwer löslich in Wasser.

Nitroso-Nor-l-Ecgoninäthylesterbenzoat $C_{17}H_{20}N_2O_5 = NO.C_7H_{10}N(O.C_7H_5O).CO_2.C_2H_5$. Zähes Oel (EINHORN, FRIEDLÄNDER, *B.* 26, 1486).

b. ***Nor-d-Ecgonin.*** *B.* Beim Eintröpfeln von 1800 ccm einer 3procentigen $KMnO_4$-Lösung in eine eiskalte, schwach alkalischeLösung von 12 g d-Ecgoninhydrochlorid in 3 l Wasser (EINHORN, FRIEDLÄNDER, *B.* 26, 1484). Man zerstört nach 12 Stunden überschüssiges $KMnO_4$ durch Alkohol, filtrirt und dampft das durch HCl neutralisirte Filtrat ein. Den Rückstand kocht man mit $^3/_4$ l absol. Alkohol und 20 ccm Vitriolöl und verseift den entstandenen Aethylester durch 12stündiges Kochen mit Wasser. — Nadeln (aus Aetheralkohol). — $C_8H_{13}NO_3.HCl$. Grofse Krystalle.

Methylester $C_9H_{15}NO_3 = C_8H_{12}NO_3.CH_3$. Krystalle (aus Essigäther). Schmelzp.: 160° (EINHORN, FRIEDLÄNDER, *B.* 26, 1485). Unlöslich in Aether und Ligroïn, äufserst löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{10}H_{17}NO_3 = C_8H_{12}NO_3.C_2H_5$. Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 137° (EINHORN, FRIEDLÄNDER). Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{16}N_2O_4 = C_8H_{11}(NO)NO_3.C_2H_5$. Oel (EINHORN, FRIEDLÄNDER).

Benzoat $C_{15}H_{17}NO_4 = NH.C_6H_{10}(O.C_7H_5O)C.CO_2H$. *B.* Bei 16stündigem Kochen von 2 g des Aethylesters (Nor-d-Cocäthylin) (s. u.) mit 300 ccm Wasser (EINHORN, FRIEDLÄNDER, *B.* 26, 1488). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol).

N-Methyl-Nor-d-Ecgoninäthylesterjodmethylat $C_{12}H_{22}JNO_3 = J.N(CH_3)_2.C_7H_{11}O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Nor-d-Ecgoninäthylester oder d-Ecgoninäthylester und CH_3J, gelöst in Essigäther, in der Kälte (EINHORN, FRIEDLÄNDER, *B.* 26, 1489). — Nadeln (aus Alkohol und Benzol). Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Aether, Essigäther, Ligroïn und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Natron, in Dimethylamin, $C_2H_5.OH$, HJ und eine Säure $C_8H_8O_2$.

Nor-d-Ecgoninäthylesterbenzoat, Nor-d-Cocäthylin $C_{17}H_{21}NO_4 = NH.C_6H_{10}(O.C_7H_5O)C.CO_2.C_2H_5$. *B.* Bei dreistündigem Kochen von 1 Thl. Nor-d-Ecgoninäthylester mit einer Lösung von 3 Thln. Benzoylchlorid in $CHCl_3$ (EINHORN, FRIEDLÄNDER). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Essigäther und Benzol, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. — $C_{17}H_{21}NO_4.HCl$. Blättchen (aus Alkohol). — $(C_{17}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°.

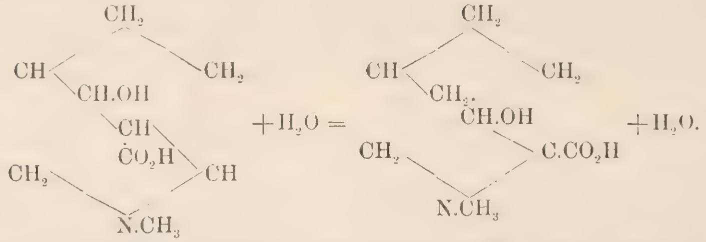
Cocaylbenzoyloxyessigsäure $C_{15}H_{17}NO_4 = C_6H_{10}N.CH(O.C_7H_5O).CO_2H$. *B.* Beim Eintröpfeln, unter beständigem Umrühren, einer 3procentigen Lösung von $KMnO_4$ in eine mit Soda versetzte Lösung von 5 g Benzoylecgonin in 1 l Wasser (EINHORN, *B.* 21, 3030). — Grofse Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 230°. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 100° (theilweise auch schon beim Kochen mit HCl), in Benzoësäure und Cocayloxyessigsäure. — Einbasische Säure; verbindet sich auch mit Säuren. — $C_{15}H_{17}NO_4.HCl + 2H_2O$. Blättchen. Schmelzpunkt: 217—218°. — $(C_{15}H_{17}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelbrothe Warzen. Schmilzt gegen 233°. — $C_{15}H_{17}NO_4.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 228°.

Methylester $C_{16}H_{19}NO_4 = C_{15}H_{16}NO_4.CH_3$. *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (EINHORN, *B.* 21, 3032, 3441). — Oelig. — $C_{16}H_{19}NO_4.HCl.AuCl_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 181—182°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{16}H_{19}NO_4.HJ$. Feine, schwerlösliche Nadeln.

Aethylester $C_{17}H_{21}NO_4 = C_{15}H_{16}NO_4.C_2H_5$. Oelig. — $C_{17}H_{21}NO_4.HCl$. Nädelchen. — $C_{17}H_{21}NO_4.HCl.AuCl_3$. Bernsteingelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 160.5° (EINHORN). Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{17}H_{21}NO_4.HBr$. Nadeln (aus Essigäther). — $C_{17}H_{21}NO_4.HJ$. Lange Prismen.

Propylester $C_{18}H_{23}NO_4 = C_{15}H_{16}NO_4.C_3H_7$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 56—58° (EINHORN, *B.* 21, 3443). — $C_{18}H_{23}NO_4.HCl$. Prismatische Nadeln (aus Essigäther). — $C_{18}H_{23}NO_4.HBr$. Feine Nadeln (aus Essigäther).

Ecgonin $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$ =



B. Man erhitzt Cocaïn mit koncentrirter Salzsäure auf 100°, im Rohr (LOSSEN). Isatropylcocaïn zerfällt, beim Kochen mit verdünnter HCl, in Ecgonin, Holzgeist, γ- und δ-Isatropasäure (LIEBERMANN, *B.* 21, 2351). Ecgonin entsteht beim Behandeln von Anhydroecgonin mit verdünnter Chamäleonlösung (EINHORN, *B.* 21, 3036). Die in den Cocablättern vorkommenden Nebenalkaloïde des Cocaïns liefern sämmtlich, bei einstündigem Kochen mit Salzsäure, Ecgonin (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 21, 3197). — Monokline (TSCHERMAK; FOCK, *B.* 21, 2352) Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt bei 198° unter Bräunung. Schmilzt, nach dem Trocknen bei 140°, bei 205° (LIEBERMANN). Spec. Gew. = 1,3696 bei 12,3°/4°; Molekularrefraktion = 79,90 (EYKMAN, *B.* 25, 3073). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird, beim Kochen mit Kali, in Rechts-Ecgonin übergeführt. Mit CrO_3 (und Schwefelsäure) entstehen Tropinsäure und Ecgoninsäure $C_7H_{11}NO_3$. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Nor-l-Ecgonin $C_8H_{13}NO_3$. Beim Erhitzen mit Methyljodid und Alkohol auf 200° entsteht Jodwasserstoffsaures Ecgonin, aber kein Methylderivat. Beim Glühen von Ecgonin mit BaO entstehen CO_2 und Methylamin (MERCK, *B.* 19, 3002; vgl. CALMELS, GOSSIN, *J.* 1885, 1715). Bei der Destillation mit Kalk und Zinkstaub entstehen Methylamin und α-Aethylpyridin. Beim Erhitzen von salzsaurem Ecgonin mit PCl_5 und $CHCl_3$, im Rohr, auf 100° entsteht Anhydroecgonin. — $Ba(C_9H_{14}NO_3)_2 + xH_2O$ (CALMELS, GOSSIN, *J.* 1885, 1715). — Verbindung mit Bariumbenzoat $2Ba(C_9H_{14}NO_3)_2 + Ba(C_7H_5O_2)_2 + xH_2O$. Entsteht bei 12stündigem Erhitzen von 1 Thl. Cocaïn mit 10 Thln. Barythydrat und 20 Thln. Wasser auf 120° (CALMELS, GOSSIN). Leicht löslich. — $C_9H_{15}NO_3.HCl$. Trikline (LEHMANN, *B.* 21, 3036) Tafeln. Schmelzp.: 246° (LIEBERMANN); schmilzt unter Schäumen, bei 234—238° (HESSE, *B.* 22, 668). $[\alpha]_D = -57°$ (EINHORN, *B.* 22, 1495). Schwer löslich in Alkohol. — $(C_9H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 140°). Schmelzp.: 226° (LIEBERMANN). In Wasser leicht löslich; wird aus der wässrigen Lösung, durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol, in langen, orangerothen Spiefsen abgeschieden. — Das Golddoppelsalz krystallisirt aus Alkohol in regulären Würfeln, aus wasserhaltigem Alkohol in trimetrischen oder monoklinen Prismen (LEHMANN, *B.* 21, 3037).

Jodmethylat $C_9H_{15}NO_3.CH_3J$. *B.* Aus Ecgonin, CH_3J und Holzgeist bei 100° (GINTL, STORCH, *M.* 8, 79). — $(C_9H_{15}NO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Methylester $C_{10}H_{17}NO_3.HCl + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung von Ecgonin in Holzgeist (EINHORN, KLEIN, *B.* 21, 3336). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 212° unter Zersetzung.

Isovalerylecgoninmethylester $C_{15}H_{25}NO_4 = C_6H_{10}N.CH(OC_5H_9O).CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Ecgoninmethylester und Isovalerylchlorid (EINHORN, KLEIN, *B.* 21, 3337). — Oel. — $(C_{15}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Grofse Blättchen.

l-Ecgoninamid $C_9H_{16}N_2O_2 = N(CH_3).C_7H_{11}O.CO.NH_2$. *B.* Bei 4—5stündigem Erhitzen auf 100° von l-Ecgoninmethylester mit, bei 100° gesättigtem, alkoholischem NH_3 (EINHORN, KONEK, *B.* 26, 963). — Glänzende, trimetrische (GROTH, *B.* 26, 963) Prismen oder Tafeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 198°. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, Aceton und Benzol. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid (+ Natronlauge) entsteht Benzoyl-l-Ecgoninnitril. — $C_9H_{16}N_2O_2.HCl$. Nädelchen oder Täfelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 275°. Aeufserst löslich in Wasser. — $(C_9H_{16}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen oder Nädelchen. Schmilzt bei 239°, unter Zersetzung. — $C_9H_{16}N_2O_2.HCl.AuCl_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Niederschlag; lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 70—80°. Verliert im Vakuum das Krystallwasser und schmilzt dann bei 140—142°. — $C_9H_{16}N_2O_2.HBr + H_2O$. Grofse Prismen. Aeufserst löslich in Wasser. Schmilzt gegen 260° unter Zersetzung. — $C_9H_{16}N_2O_2.HJ + H_2O$. Glänzende Tafeln oder Blättchen. Schmelzp.: 245°. — Pikrat $C_9H_{16}N_2O_2.C_6H_3N_3O_7 + H_2O$. Feine Nadeln (aus wasserhaltigem Alkohol). Schmelzp.: 150°.

Jodmethylat $C_9H_{16}N_2O_2.CH_3J$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203° (EINHORN, KONEK).

l-Ecgoninnitril $C_9H_{14}N_2O = CH_3.N.C_7H_{11}O.CN$. *B.* Man trägt 1 g l-Ecgoninamid allmählich in 10 g 100—105° heifses Benzoylchlorid ein und erhitzt 1—2 Stunden lang auf 100° (EINHORN, KONEK, *B.* 26, 968). — Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 145,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_9H_{14}N_2O.HCl$. Flimmernde Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

l-Ecgonnitrilbenzoat $C_{16}H_{18}N_2O_2 = CH_3.N.C_7H_{10}(O.C_7H_5O).CN$. *D.* Man schüttelt 1 g l-Ecgoninamid, gelöst in 20 ccm Wasser, mit 20 ccm Natronlauge (von 20 %) und 4—5 g Benzoylchlorid (EINHORN, KONEK). — Farnkrautähnliche Krystalle. Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $C_{16}H_{18}N_2O_2.HCl$. Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). — $C_{16}H_{18}N_2O_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 188°.

Rechts-Ecgonin. *B.* Man erwärmt 50 g der rohen Nebenalkaloïde des Cocaïns mit (15 g) Kali und (100 g) Wasser 18—24 Stunden auf dem Wasserbade (EINHORN, MARQUARDT, *B.* 23, 470). Man schüttelt die abfiltrirte Lösung mit $CHCl_3$, säuert sie dann mit Salzsäure an und filtrirt. Das Filtrat schüttelt man mit Aether aus und verdampft es hierauf zur Trockne. Entsteht auch beim Stehen einer Lösung von Nor-R-Ecgonin in verd. Alkohol mit CH_3J und alkoholischem Kali (EINHORN, FRIEDLÄNDER, *B.* 26, 1491). — Glänzende, schiefe Tafeln (aus absol. Alkohol) oder Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 257° (E., M., *B.* 23, 979). Viel schwerer löslich in absol. Alkohol als l-Ecgonin. Geht, beim Erhitzen auf 140°, mit Eisessig, der mit Salzsäure gesättigt ist, in Anhydroecgonin über. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Nor-R-Ecgonin $C_8H_{13}NO_3$. — $C_9H_{15}NO_3.HCl$ (bei 105°). Schmelzp.: 233—234° (E., M., *B.* 23, 979). Lange, monokline Prismen. Für eine wässrige Lösung von 4,4 % und l = 2 dm ist $[\alpha]_D = +1,6°$. Sehr schwer löslich in Alkohol, äufserst leicht in Wasser. — $C_9H_{15}NO_3.HCl.AuCl_3$. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220°.

Methylester $C_{10}H_{17}NO_3 = C_9H_{14}NO_3.CH_3$. Lange, monokline (?) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° (E., M., *B.* 23, 472). Für eine 6,7procentige Lösung in verd. Alkohol von 2 dm Länge ist $\alpha_D = +2,9°$ (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 23, 928).

Aethylester $C_{11}H_{19}NO_3 = C_9H_{14}NO_3.C_2H_5$. — $C_{11}H_{19}NO_3.HCl.AuCl_3$. Citronengelbe Krystalle. Schmelzp.: 115° (EINHORN, MARQUARDT, *B.* 23, 985); dünne Blättchen, Schmelzpunkt: 153° (EINHORN, KONEK, *B.* 26, 969).

Propylester $C_{12}H_{21}NO_3 = C_9H_{14}NO_3.C_3H_7$. — $C_{12}H_{21}NO_3.HCl.AuCl_3$. Orangefarbene Krystalle. Schmelzp.: 132° (E., M., *B.* 23, 985).

Isobutylester $C_{13}H_{23}NO_3 = C_9H_{14}NO_3.CH_2.CH(CH_3)_2$. — $C_{13}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Orangefarbene Blättchen. Schmelzp.: 130° (E., M.).

d-Ecgoninamid $C_9H_{16}N_2O_2 = N(CH_3).C_7H_{11}O.CO.NH_2$. *B.* Bei 8—10stündigem Erhitzen auf 140—150° von d-Ecgoninmethylester mit gesättigtem, methylalkoholischem NH_3 (EINHORN, KONEK, *B.* 26, 970). — Glänzende Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 173°. Aeufserst löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid entsteht Benzoyl-d-Ecgoninnitril. — $C_9H_{16}N_2O_2.HCl$. Grofse, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 268°. — Pikrat $C_9H_{16}N_2O_2.C_6H_3N_3O_7$. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177°.

Jodmethylat $C_9H_{16}N_2O_2.CH_3J + H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 220° (EINHORN, KONEK).

d-Ecgoninnitrilacetat $C_{11}H_{16}N_2O_2 = CH_3.N.C_7H_{10}(O.C_2H_3O).CN$. *B.* Bei 1—2stündigem Kochen von d-Ecgoninamid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (EINHORN, KONEK, *B.* 26, 972). — Oel. — $C_{11}H_{16}N_2O_2.HJ$. Atlasglänzende Nädelchen. Schmilzt bei 243°, unter Zersetzung.

d-Ecgoninnitrilbenzoat $C_{16}H_{18}N_2O_2 = CH_3.N.C_7H_{10}(O.C_7H_5O).CN$. *B.* Beim Erhitzen von 1 g d-Ecgoninamid mit 10 g Benzoylchlorid (auf 100° (EINHORN, KONEK). — Krystalle. Aeufserst löslich in Alkohol u. s. w. — $(C_{16}H_{18}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Fleischfarbener Niederschlag; feine Nadeln (aus Alkohol). — $C_{16}H_{18}N_2O_2.HBr$. Nädelchen. Schmelzp.: 210°. — Pikrat $C_{16}H_{18}N_2O_2.C_6H_3N_3O_7$. Nädelchen. Schmelzp.: 227°.

Methylecgonin $C_{10}H_{17}NO_3$. *B.* Bei anhaltendem Erhitzen von Methylcocaïn mit verd. Salzsäure (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 23, 511). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 264°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, schwer in Holzgeist, unlöslich in absol. Alkohol. — $C_{10}H_{17}NO_3.HCl$. Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 236°. Für eine wässrige Lösung von 9,6 % und 2 dm Länge ist $\alpha_D = +4°$. — $C_{10}H_{17}NO_3.HCl.AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 220°.

Isovaleryl-d-Ecgonin $C_{14}H_{23}NO_4 = C_5H_7N(CH_3).CH(OC_5H_9O).CH_2.CO_2H$. *B.* Aus d-Ecgoninhydrochlorid und Isovalerylchlorid bei 114—117° (DECKERS, EINHORN, *B.* 24, 11). Man zersetzt das Hydrochlorid durch Silberoxyd. — Nädelchen (aus Holzgeist und Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 216°. — $C_{14}H_{23}NO_4.HCl$. Kleine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 236°. — $(C_{14}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Schmelzp.: 216°.

Methylester $C_{15}H_{25}NO_4 = C_{14}H_{22}NO_4.CH_3$. *B.* Aus d-Ecgoninmethylester und Isovalerylchlorid bei 112—114° (DECKERS, EINHORN). — Oel. — $C_{15}H_{25}NO_4.HCl$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 192°. Für eine 2,01 procentige alkoholische (?) Lösung ist, bei l = 2 dm, $\alpha = +1,02°$. — $(C_{15}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Citronengelbe Nädelchen. Schmelzp.: 202°. — $C_{15}H_{25}NO_4.HCl.AuCl_3$. Hellgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 88°. — $C_{15}H_{25}NO_4.HNO_3$. Perlmutterglänzende Nädelchen. Schmelzpunkt: 163°.

Benzoylecgonin $C_{16}H_{19}NO_4 + 4H_2O = CH_3.N.C_5H_8.C_2H_2(OC_7H_5O).CO_2H + 4H_2O$. *V.* In den Cocablättern (MERCK, *B.* 18, 1594; SKRAUP, *M.* 6, 556). — *B.* Bei 10stündigem Kochen von Cocaïn mit Wasser (EINHORN, *B.* 21, 48). — *D.* In eine heifsgehaltene Lösung von 2 Thln. Ecgonin in 1 Thl. Wasser trägt man allmählich 1 Mol. Benzoësäureanhydrid ein, digerirt dann noch 1 Stunde lang, lässt erkalten und schüttelt mit Aether aus. Das vom Aether nicht gelöste Benzoylecgonin wird mit etwas Wasser angerieben und abgesogen (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 21, 3198) — Flache Säulchen (aus Wasser). Trimetrische (FOCK, *B.* 21, 3199 Krystalle. Schmilzt, wasserhaltig, bei 86—87° (LIEBERMANN, GIESEL), 92° (HESSE, *A.* 271, 182), wird bei 125° allmählich fest und schmilzt dann bei 195° (L., G.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, leicht in heifsem Wasser, in verdünnten Säuren und Alkalien. Unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, im Rohr auf 100°, in Benzoësäure und Ecgonin. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Cocaylbenzoyloxyessigsäure $C_{15}H_{17}NO_8$. — $C_{16}H_{19}NO_4.HCl.AuCl_3$. Gelbe, schmale Blätter. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

Cocaïn, Benzoylecgoninmethylester $C_{17}H_{21}NO_4 = N(CH_3).C_7H_{10}\left\langle\begin{matrix}O.C_7O_5H\\CO_2.CH_3\end{matrix}\right.$. *V.* In den Cocablättern. — *B.* Aus Benzoylecgonin, Natriummethylat und CH_3J bei 100° (SKRAUP, *M.* 6, 561; W. MERCK, *B.* 18, 2264). Aus Ecgonin, Benzoësäureanhydrid und Methyljodid bei 100° (MERCK, *B.* 18, 2953). Beim Erhitzen auf dem Wasserbade gleicher Gewichtstheile salzsauren Ecgoninmethylesters und Benzoylchlorid (EINHORN, KLEIN, *B.* 21, 3337). — *D.* Die Cocablätter werden mit Wasser bei 60—80° ausgezogen, die Lösung mit Bleizucker gefällt und das Filtrat vom Bleiniederschlage, durch Glaubersalz, vom Blei befreit. Man giebt dann Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt mit Aether aus, welcher das Cocaïn aufnimmt. Man bindet dasselbe an Salzsäure, reinigt das salzsaure Salz durch Dialyse und krystallisirt die freie Base aus Alkohol um (LOSSEN; vgl. SQUIBB, *J.* 1885, 1713; BIGNON, *J.* 1885, 1714). — Monokline, vier- bis sechsseitige Prismen (aus Alkohol). Wird, aus der wässrigen Lösung seiner Salze, durch NH_3 (oder Soda) gefällt. Der Niederschlag löst sich wieder auf Zusatz von Wasser. Aus dieser Lösung scheiden sich bald kleine, glänzende Nadeln von wasserfreiem Cocaïn ab (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 21, 3201). Schmelzp.: 98°. Löslich bei 12° in 704 Thln. Wasser (L.). 1 Thl. löst sich in 1300 Thln. kalten Wassers (PAUL, *J.* 1885, 1719). Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei 20° $[\alpha]_D = -(15,827 + 0,005848.q)$, wo q = die Procente $CHCl_3$ in 100 Thln. Lösung bedeutet (ANTRICK, *B.* 20, 321). Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder mit Barythydrat, in Benzoësäure, Ecgonin und Holzgeist. $C_{17}H_{21}NO_3 + 2H_2O = C_7H_6O_2 + C_9H_{15}NO_3 + CH_3.OH$. Beim Erhitzen mit Essigsäure, die mit Salzsäure gesättigt ist, auf 140°, entsteht Anhydroecgonin.

Salze: LOSSEN. Co = $C_{17}H_{21}NO_4$. — Co.HCl. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 181.5° (ANTRICK, *B.* 20, 311), 186° (HESSE, *A.* 276, 343). Für die Lösung in verdünntem Alkohol ist bei 20° $[\alpha]_D = -(52,18 + 0,1588.q)$ wo (q = die Procente verdünnten Alkohols in 100 Thln. Lösung). — $Co.HCl.HgCl_2$. Schmelzp.: 122,5 bis 123°. 100 ccm Wasser lösen bei 20° 0,513 g (BALBIANO, TARTUFERI, *J.* 1887, 2167). — $(Co.HCl)_2.PtCl_4$. Flockiger, weifsgelber Niederschlag. Krystallisirt, aus heifser, verdünnter Salzsäure, in mikroskopischen Blättchen. — $Co.HCl.AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag; scheidet leicht metallisches Gold ab. — Dioxalat $C_{17}H_{21}NO_4.C_2H_2O_4$. Federartige Krystalle. — Saures dibrombernsteinsaures Cocaïn $C_{17}H_{21}NO_4.C_4H_4Br_2O_4$ (LIEBERMANN, *B.* 26, 251). — $C_{17}H_{21}NO_4.HSCN.Cr(NH_3)_2(SCN)_3$ (bei 100°) (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 45, 368).

Jodmethylat $C_{17}H_{21}NO_4.CH_3J$. *B.* Durch Erhitzen der Komponenten auf 100° (EINHORN, *B.* 21, 3041). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°. Schwer

löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in Benzoësäure und Anhydroecgoninmethylesterjodmethylat. Beim Erhitzen mit HCl (gelöst in Eisessig) auf 140° resultirt Anhydroecgoninjodmethylat. — $C_{17}H_{21}NO_4.CH_3Cl$. Kleine Nadeln oder Blättchen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 152,5°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Rechts-Cocaïn. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Darstellung des Cocaïns aus rohem Ecgonin (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 23, 508, 926). Bei ½stündigem Erhitzen auf 150—160° von (2 Thln.) Rechts-Ecgoninmethylester mit (4 Thln.) Benzoylchlorid (EINHORN, MARQUARDT, *B.* 23, 473, 981). — Strahlig-krystallinisch. Schmelzp.: 46—47° (L., G.), 43—45° (E., M., *B.* 23, 981). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. — $C_{17}H_{21}NO_4.HCl$. Monokline (?) Blätter. Schmelzp.: 205—207° (E., M.); Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 209—210° (L., G.). Für eine wässrige Lösung von 5,4 % und 2 dm Länge ist $\alpha_D = +4,5°$. — $(C_{17}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, glänzende, gelbliche Nädelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 218° (E., M.). — $C_{17}H_{21}NO_4.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 147—148°. — $C_{17}H_{21}NO_4.HBr + H_2O$. Lange Nadeln (E., M.). — $C_{17}H_{21}NO_4.HJ + xH_2O$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $C_{17}H_{21}NO_4.HNO_3$. Glänzende, rechteckige Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 1,5 Thle. Salz (L., G.). — $C_{17}H_{21}NO_4.H_2SO_4$. Undeutliche Krystalle.

Aethylester $C_{18}H_{23}NO_4 = C_9H_{13}(C_7H_5O)NO_3.C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylecgonin, C_2H_5J und Aethylalkohol bei 100° (MERCK, *B.* 18, 2954). Aus Benzoylecgonin, Alkohol und HCl (EINHORN, *B.* 21, 48). Man kocht schliefslich eine Stunde lang, dampft ein und fällt den Rückstand durch Soda. — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108 bis 109°. — $(C_{18}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Lässt sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren.

Bromäthylester $C_{18}H_{22}BrNO_4 = C_7H_5O.C_9H_{13}NO_3.CH_2.CH_2.Br$. *B.* Aus Benzoylecgonin, Aethylenbromid und Alkohol bei 95° (NOVY, *Am.* 10, 147). — Syrup.

Propylester $C_{19}H_{25}NO_4 = C_7H_5O.C_9H_{13}NO_3.C_3H_7$. Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78—79,5° (NOVY).

Isobutylester $C_{20}H_{27}NO_4 = C_7H_5O.C_9H_{13}NO_3.CH_2.CH(CH_3)_2$. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 61—62° (NOVY).

Rechts-Benzoylecgonin. *B.* Bei ½stündigem Erhitzen auf 90° von Rechts-Cocaïn mit einer zur Lösung in der Hitze gerade hinreichenden Menge Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 23, 510). — $C_{16}H_{19}NO_4.HCl$. Trimetrische (FOCK, *B.* 23, 927) Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 236° (L., G., *B.* 23, 927), bei 244 bis 245° (EINHORN, MARQUARDT, *B.* 23, 984). — $C_{16}H_{19}NO_4.HNO_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 1,1 Thl. Salz (L., G.).

Aethylester $C_{18}H_{23}NO_4 = C_{16}H_{18}NO_4.C_2H_5$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 57° (E., M.). — $C_{18}H_{23}NO_4.HCl + H_2O$. Dreieckige Blättchen. Schmelzp.: 215° (E., M.). Für eine zweiprocentige wässrige Lösung von 2 dm Länge ist $\alpha_D = +1,6°$.

Propylester $C_{19}H_{25}NO_4 = C_{16}H_{18}NO_4.C_3H_7$. — $C_{19}H_{25}NO_4.HCl + H_2O$. Flache Prismen. Schmelzp.: 220° (E., M.). Für eine 2,6 procentige wässrige Lösung von 2 dm Länge ist $\alpha_D = +2,4°$.

Isobutylester $C_{20}H_{27}NO_4 = C_{16}H_{18}NO_4.CH_2.CH(CH_3)_2$. — $C_{20}H_{27}NO_4.HCl + H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 201° (E., M.). Für eine 2,5 procentige wässrige Lösung von 2 dm Länge ist $\alpha_D = +2,3°$.

Isoamylester $C_{21}H_{29}NO_4 = C_{16}H_{18}NO_4.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. — $C_{21}H_{29}NO_4.HCl$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 217° (E., M.). Für eine 2,2 procentige wässrige Lösung von 2 dm Länge ist $\alpha_D = +1,7°$.

o-Chlorcocaïn $C_{17}H_{20}ClNO_4 = C_{10}H_{16}NO_3.CO.C_6H_4Cl$. *B.* a. l-Cocaïnderivat. Das Hydrochlorid entsteht bei 3stündigem Erwärmen auf 100° von (1 Thl.) salzsaurem l-Ecgoninmethylester mit (2 Thln.) o-Chlorbenzoylchlorid (EINHORN, HIS, *B.* 27, 1874). — Kryställchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 63—64°. — $(C_{17}H_{20}ClNO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). — $C_{17}H_{20}ClNO_4.HCl.AuCl_3$. Gelbe Blättchen. — $C_{17}H_{20}ClNO_4.HJ$. Lamellen. Schmelzp.: 196—197°.

b. d-Cocaïnderivat. *B.* Aus d-Ecgoninmethylester und o-Chlorbenzoylchlorid (EINHORN, HIS, *B.* 27, 1874). — $C_{17}H_{20}ClNO_4.HCl$. Prismatische Blättchen. Schmilzt bei 208° unter Zersetzung. — $(C_{17}H_{20}ClNO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nädelchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmilzt bei 210—211° unter Zersetzung. — $C_{17}H_{20}ClNO_4.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln und Blättchen. Schmelzp.: 152°.

m-Nitrococaïn $C_{17}H_{20}N_2O_6 = C_{10}H_{16}NO_3.CO.C_6H_4(NO_2)$. a. l-Cocaïnderivat. *B.* Man trägt 5 g gepulvertes Cocaïn bei 10° in ein Gemisch von 30 ccm HNO_3 und 30 ccm Vitriolöl ein und lässt 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen (EINHORN, HIS, *B.* 27,

1877). Man gieſst auf Eis und fällt in der Kälte mit NH_3. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 76—77°. — $C_{17}H_{20}N_2O_6.HCl$. Nädelchen. — $(C_{17}H_{20}N_2O_6.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt gegen 237°. — $C_{17}H_{20}N_2O_6.HNO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 164°.

b. d-Cocaïnderivat. *B.* Analog dem m-l-Nitrococaïn (EINHORN, HIS, *B.* 27, 1880). — Syrup. — $C_{17}H_{20}N_2O_6.HCl$. Blätter (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 196—197°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{17}H_{20}N_2O_6.HCl.AuCl_3$. Gelbe, glänzende Kryställchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 163°. — $C_{17}H_{20}N_2O_6.HBr + xH_2O$. Blättchen. Schmelzp.: 198—199°. — $C_{17}H_{20}N_2O_6.HJ$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 205—206°.

m-Aminococaïn $C_{17}H_{22}N_2O_4 = C_{10}H_{16}NO_3.CO.C_6H_4.NH_2$. a. l-Cocaïnderivat. *B.* Aus m-Nitrococaïn mit Sn (+ konc. HCl) (EINHORN, HIS, *B.* 27, 1877). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. — $C_{17}H_{22}N_2O_4.2HCl$. Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt: 227—228°. — $C_{17}H_{22}N_2O_4.2HJ$. Gelbliches Pulver. Schmelzp.: 219°.

b. d-Cocaïnderivat. *B.* Aus m-Nitro-d-Cocaïn mit Sn und HCl (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1881). — Tetraëder (?) und Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 116—117°. — $C_{17}H_{22}N_2O_4.2HCl$. Schmelzp.: 208—209°. Sehr zerflieſslich. — $C_{17}H_{22}N_2O_4.2HCl.2AuCl_3 + H_2O$. Gelbe, glänzende Kryställchen. Schmilzt bei 98° unter Zersetzung.

Jodmethylat $C_{17}H_{22}N_2O_4.CH_3J$. Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 197—198° (EINHORN, FAUST).

Acetylderivat $C_{19}H_{24}N_2O_5 = C_{10}H_{16}NO_3.CO.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 44—45°. — $C_{19}H_{24}N_2O_5.HCl$. Blättchen (aus Alkohol und Ligroïn). Schmelzp.: 196—197°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

m-Cocaïnurethan $C_{20}H_{26}N_2O_6 = C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4.CO.C_{10}H_{16}NO_3$. a. l-Cocaïnderivat. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Durchschütteln von m-Aminococaïn mit Chlorkohlensäureäthylester, gelöst in Essigester (EINHORN, HIS, *B.* 27, 1878). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 143°. — $C_{20}H_{26}N_2O_6.HBr$. Krystalle (aus Methylalkohol + Aether).

b. d-Cocaïnderivat. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus (1 Mol.) m-Amino-d-Cocaïn und (1 Mol.) Chlorkohlensäureäthylester (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1884). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 100—101°. — $C_{20}H_{26}N_2O_6.HCl$. Krystallpulver (aus absol. Alkohol + Aether). Schmilzt bei 214° unter Zersetzung.

d-Cocaïnharnstoff $C_{18}H_{23}N_3O_5 = C_{10}H_{16}NO_3.CO.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *B.* Bei dreitägigem Stehenlassen von (1 Mol.) salzsaurem m-Amino-d-Cocaïn mit (1 Mol.) CNOK (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1884). — Schüppchen (aus Aether). Schmelzp.: 72°. — $C_{18}H_{23}N_3O_5.HCl$. Schmelzp.: 135°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Di-d-Cocaïnthioharnstoff $C_{35}H_{42}N_4SO_8 = (C_{10}H_{16}NO_3.CO.C_6H_4.NH)_2:CS$. Pulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 63° (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1885).

d-Cocaïnphenylthioharnstoff $C_{24}H_{27}N_3SO_4 = C_{10}H_{16}NO_3.CO.C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_5$. Mikroskopische Kryställchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt gegen 190—193° (E., F., *B.* 27, 1885).

m-Benzolsulfamino-d-Cocaïn $C_{23}H_{26}N_2SO_6 = C_{10}H_{16}NO_3.CO.C_6H_4.NH.SO_2.C_6H_5$. Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 69° (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1884). — $C_{23}H_{26}N_2SO_6.HCl$. Gelbliche Kryställchen (aus Alkohol + Ligroïn).

m-Benzoylamino-d-Cocaïn $C_{24}H_{26}N_2O_5 = C_{10}H_{16}NO_3.CO.C_6H_4.NH.CO.C_6H_5$. Syrup (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1883). — $C_{24}H_{26}N_2O_5.HCl$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 216—217°.

m-Oxycocaïn $C_{17}H_{21}NO_5 = C_{10}H_{16}NO_3.CO.C_6H_4.OH$. a. l-Cocaïnderivat. *B.* Aus m-Aminococaïn mit HNO_2 (EINHORN, HIS, *B.* 27, 1879). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 123°. Löslich in Aether und Natronlauge. — $C_{17}H_{21}NO_5.HCl$. Kryställchen (aus Aether). — $(C_{17}H_{21}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. — $C_{17}H_{21}NO_5.HCl.AuCl_3$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 181—182°.

b. d-Cocaïnderivat. *B.* Aus m-Amino-d-Cocaïn und HNO_2 (EINHORN, FAUST, *B.* 27, 1886). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 82°. — $C_{17}H_{21}NO_5.HCl$. Kryställchen. Schmilzt bei 201° unter Zersetzung.

Phenylacetecgoninmethylester $C_{18}H_{23}NO_4 = C_6H_{10}N.CH(O.CO.CH_2.C_6H_5).CH_2.CO_2.CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Ecgoninmethylester und α-Toluylsäurechlorid (EINHORN, KLEIN, *B.* 21. 3337). — Oel. — $(C_{18}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Cinnamylecgonin $C_{18}H_{21}NO_4 = CH_3.N.C_5H_8.C_2H_2(O.CO.C_2H_2.C_6H_5).CO_2H$.

a. l-Derivat. *B.* Aus Ecgonin, Zimmtsäureanhydrid und Wasser (LIEBERMANN, *B.* 21, 3373). — Glasglänzende Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmilzt bei 216° unter Zersetzung. — $C_{18}H_{21}NO_4.HCl.AuCl_3$. Niederschlag.

b. d-Derivat. *B.* Bei 20 Minuten langem Erhitzen auf 150—160° von (3 g) d-Ecgoninhydrochlorid mit (5 g) Cinnamylchlorid (DECKERS, EINHORN, *B.* 24, 8). Bei allmählichem Versetzen einer heifsgesättigten, wässrigen Lösung von Rechts-Ecgonin mit Zimmtsäureanhydrid bei 100° (D.; E.). — Allmählich erstarrendes Oel. — $C_{18}H_{21}NO_4.HCl$. Nädelchen. Schmilzt, unter Zersetzung,, bei 236°. — $(C_{18}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 225°. — $C_{18}H_{21}NO_4.HNO_3$. Mikrokrystallinisch.

c. δ-Isatropylecgonin, β Truxillecgonin. *B.* Man erhitzt auf dem Wasserbade 1—2 Stunden lang (1 Thl.) höchst fein gepulvertes Ecgonin mit (1 Thl.) δ-Isatropasäureanhydrid und (2 Thln.) Benzol. Die erhaltene Krystallmasse zieht man erst mit Benzol, dann mit lauwarmem Wasser aus. Dem Rückstande entzieht man, durch siedenden Alkohol, die gebildete δ-Isatropasäure (LIEBERMANN, DRORY, *B.* 22, 680). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 202°. Unlöslich in Wasser, Aether, Ligroïn und Benzol, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Ammoniak und Säuren. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in seine Komponenten. — $(C_{18}H_{21}NO_4)_2.HCl.AuCl_3$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Verbindungen $C_{19}H_{23}NO_4$. a. ***l-Cinnamylcocaïn*** $C_9H_7O.C_9H_{13}NO_3.CH_3$. *V.* In den Cocablättern (LIEBERMANN, *B.* 22, 2661; HESSE, *A.* 271, 184). — *B.* Beim Einleiten von Salzsäure in die Lösung von Cinnamylecgonin in Holzgeist (LIEBERMANN, *B.* 21, 3374). — Glasglänzende, monokline (FOCK, *B.* 22, 132) Prismen (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 121°. Für die Lösung in $CHCl_3$ ist bei p = 10 + t = 15° $[\alpha]_D = -4{,}7°$. — $C_{19}H_{23}NO_4.HCl + 2H_2O$. Lange Blätter (HESSE). Schmilzt, nach dem Entwässern, bei 176°. — $(C_{19}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 217°. — $C_{19}H_{23}NO_4.HCl.AuCl_3$. Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 156° (H.).

b. ***d-Cinnamylcocaïn.*** *B.* Aus d-Ecgoninmethylester und Cinnamylchlorid bei 150—160° (DECKERS, EINHORN). — Lange Prismen. Schmelzp.: 68°. — $C_{19}H_{23}NO_4.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 186—188°. Löslich in Wasser. Für eine 2,11 procentige Lösung in Alkohol ist, bei l = 2 dm, $\alpha = +2°$. — $(C_{19}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, kleine Nadeln. Schmelzp.: 208—210°. — $C_{19}H_{23}NO_4.HCl.AuCl_3$. Kleine, orangefarbige Nadeln. Schmelzpunkt: 164°. — $C_{19}H_{23}NO_4.HBr$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 209°. — $C_{19}H_{23}NO_4.HNO_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 197°. Schwer löslich in Wasser.

c. δ-***Isatropylcocaïn, β-Truxillin, Isococamin*** $C_{19}H_{23}NO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. *V.* In den Cocablättern (LIEBERMANN, *B.* 21, 2342; HESSE, *A.* 271, 191). — *B.* Durch Methylirung von δ-Isatropylecgonin (LIEBERMANN, DRORY, *B.* 22, 681). — Amorph. Zersetzt sich oberhalb 120°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroïn (Unterschied von Cocaïn). In NH_3 schwerer löslich als Cocaïn. Linksdrehend; für die alkoholische Lösung ist bei p = 4 und t = 23 $[\alpha]_D = -29{,}3°$. Beim Kochen mit HJ entweicht CH_3J. Wird von konc. HCl, schon in der Kälte, zersetzt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Holzgeist, δ-Isatropasäure und Ecgonin. Die Salze sind amorph und meist in Wasser löslich. Sehr giftig. — $(C_{19}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°) (LIEBERMANN, *B.* 21, 3196). — $C_{19}H_{23}NO_4.HCl.AuCl_3$ (bei 125°).

d. γ-***Isatropylcocaïn, α-Truxillin, Cocamin*** $C_{19}H_{23}NO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *V.* In den Cocablättern (HESSE, *B.* 22, 665; *A.* 271, 187). — *B.* Aus γ-Isatropylecgonin mit Holzgeist und HCl (LIEBERMANN, DRORY, *B.* 22, 682). — Kreideartiges Pulver. Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht Ecgonylcocasäure $C_{27}H_{29}NO_6$, welche dann weiter in Ecgonin und α-Truxillsäure zerfällt.

e. ε-***Isatropylcocaïn, γ-Truxillin*** $C_{19}H_{23}NO_4$. *V.* In den Cocablättern. — *D.* Man erhitzt 3 Stunden lang (2 Thle.) Ecgonin mit (2 Thln.) γ-Isatropasäureanhydrid und (1 Thl.) Wasser auf 100° und löst die, durch Ausziehen mit kaltem Wasser von Ecgonin befreite und getrocknete, Mischung von Isatropasäure und Isatropylecgonin in wenig Holzgeist. Diese Lösung sättigt man mit Salzsäuregas, lässt 12 Stunden stehen und filtrirt. Das Filtrat wird im Vakuum (über CaO und H_2SO_4) eingedunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Aether ausgeschüttelt und die wässrige Lösung mit Sodalösung gefällt (LIEBERMANN, *B.* 22, 130). — Kreidig. Sintert bei 63°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton und Benzol, weniger in Ligroïn. Liefert, bei der Spaltung durch Salzsäure, ε-Isatropasäure.

Base $C_{26}H_{32}ClN_3O$. *B.* Bei 3—4 tägigem Kochen der amorphen Nebenalkaloïde des Cocaïns mit koncentrirter Salzsäure (EINHORN, *B.* 22, 399). — Glänzende Nädelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 220,5°. Scheidet, beim Erwärmen mit $AgNO_3$, kein AgCl ab. — $C_{26}H_{32}ClN_3O.3HBr$. Prismen (aus Holzgeist). Schmeckt intensiv bitter.

f. ***Allocinnamylcocaïn*** $C_{19}H_{23}NO_4$. *B.* Durch 2stündiges Erhitzen auf 100° von 3 Thln. Allozimmtsäuranhydrid mit 2 Thln. Ecgonin und 1 Thl. Wasser erhält man Allocinnamylecgonin. Dieses wird, in methylalkoholischer Lösung, mit HCl-Gas gesättigt

und 36 Stunden stehen gelassen (LIEBERMANN, *B.* 27, 2046). — Oel. — $(C_{19}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 80°). Ledergelber Niederschlag.

Anisylecgonin $C_{17}H_{21}NO_5 = C_9H_{14}NO_3.CO.C_6H_4.OCH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Ecgonin mit Anissäureanhydrid und Wasser (LIEBERMANN, *B.* 22, 132). — Nadeln aus Alkohol und Aether). Schmelzp.: 194°.

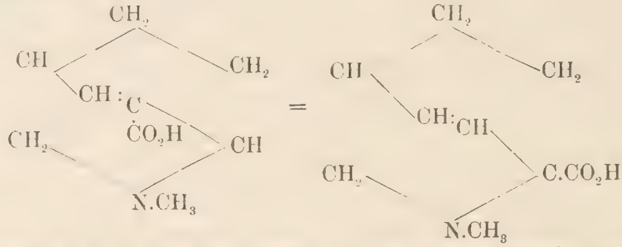
Anisylcocaïn $C_{18}H_{23}NO_5 = C_8H_7O_2.C_9H_{13}NO_3.CH_3$. *B.* Beim Behandeln der methylalkoholischen Lösung von Anisylecgonin mit Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* 22, 132). — Zähflüssig. — $C_{18}H_{23}NO_5.HCl.AuCl_3$. Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser und verd. Alkohol.

o-Phtalyldi-d-Ecgonin $C_{26}H_{32}N_2O_8 = C_8H_4O_2[O.CH(C_6H_{10}N).CH_2.CO_2H]_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Phtalsäureanhydrid in eine heifse, gesättigte, wässrige Lösung von d-Ecgonin (DECKERS, EINHORN, *B.* 24, 12). — Oel. — $C_{26}H_{32}N_2O_8.2HJ$. Gelbe Kryställchen. Schmelzp.: 103°.

Dimethylester $C_{28}H_{36}N_2O_8 = C_{26}H_{30}N_2O_8(CH_3)_2$. Oel (DECKERS, EINHORN). — $C_{28}H_{36}N_2O_8.2HJ$. Kleine Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 226°.

o-Phtalyldiecgonindimethylester $C_{28}H_{36}N_2O_8 = [C_6H_{10}N.CH(CH_2.CO_2.CH_3)O]_2.C_8H_4O_2$. *B.* Aus salzsaurem Ecgoninmethylester und Phtalylchlorid (EINHORN, KLEIN, *B.* 21, 3338). — Krystallinisch. — $C_{28}H_{36}N_2O_8.2HCl.PtCl_4$. Blättchen.

Anhydroecgonin $C_9H_{13}NO_2$ =



B. Aus Ecgonin und PCl_5 bei 100° (MERCK, *B.* 19, 2003). Entsteht leichter bei zweistündigem Kochen von 20 g salzsaurem Ecgonin mit 100° $POCl_3$ (EINHORN, *B.* 20, 1221). Man trägt das Produkt in Wasser ein und fällt die Lösung durch eine Lösung von Jod in HJ. Beim Kochen des gefällten Perjodides mit Wasser hinterbleibt das Salz $C_9H_{13}NO_2.HJ$, das man durch Ag_2O zerlegt. Bei 8stündigem Erhitzen auf 140° von Cocaïn mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist (EINHORN, *B.* 21, 3035). — Krystalle (aus Holzgeist + Aether). Schmilzt bei 235° und ist in Alkohol viel schwerer löslich als Ecgonin; salzsaures Anhydroecgonin ist in siedendem Alkohol viel löslicher als salzsaures Ecgonin (LIEBERMANN, GIESEL). Aeufserst leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol. Nimmt direkt Brom auf. Bei der Oxydation durch HNO_3 entsteht Bernsteinsäure (E., *B.* 21, 49). Bei der Oxydation von $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, entsteht Dioxyanhydroecgonin $C_9H_{15}NO_4$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° wird Methylamin abgespalten. Beim Glühen des salzsauren Salzes mit Zinkstaub wird Pyridin gebildet (EINHORN, *B.* 22, 1365). Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 280°, Ammoniak, Methylamin, Pyridin und Tropidin (EINHORN).

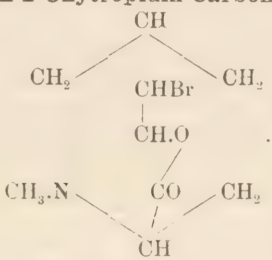
Salze: EINHORN. — $C_9H_{13}NO_2.HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Rhombisch-hemimorphe Krystalle (LEHMANN, *B.* 21, 3036). Schmelzp.: 240—241°. $[\alpha]_D = -61{,}5°$ (EINHORN, *B.* 22, 1495). Hält $1H_2O$ (HESSE, *A.* 271, 183). — $(C_9H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Prismen. Schmilzt bei 223° unter Zersetzung. — $C_9H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$. Schwefelgelbe Krystalle. — $C_9H_{13}Br_2NO_2.HCl$. *B.* Aus salzsaurem Anhydroecgonin und Brom bei 100°, im Rohr (E.). Besser aus $C_9H_{13}Br_2NO_2.HBr$ und AgCl (EICHENGRÜN, EINHORN, *B.* 23, 2871). — Monokline Prismen (aus absol. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 173—174°; krystallisirt mit xH_2O in tetragonalen Oktaëdern, die bei 169—170° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser. Liefert mit Natron oder Soda, bei 0°, Anhydro-α-Bromecgonin; bei höherer Temperatur entstehen Dihydrobenzaldehyd, Methyltetrahydropyridylacetylen $C_8H_{11}N$ und Methylamin. — $C_9H_{13}NO_2.HBr$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 222°. — $C_9H_{13}NO_2.HBr.Br_2$. Wird durch Fällen von salzsaurem Ecgonin mit Brom und HBr oder durch Einleiten eines starken Dampfstromes in das mit Wasser übergossene Perbromid $C_9H_{13}Br_4NO_2$ (EICHENGRÜN, EINHORN, *B.* 23, 2870) bereitet. — Orangefarbene, monokline Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 187—188°; krystallisirt mit $3H_2O$ in tetragonalen Pyramiden, die bei 181—182°, unter Zersetzung, schmelzen. Unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Verliert, beim Auflösen in Essigäther, zwei

Atome Brom. — Perbromid $C_9H_{13}Br_4NO_2.HBr$. Bei 3—4stündigem Kochen von (100 g) Anhydroecgoninhydrochlorid mit (75 g) Eisessig und (200 g) Brom (EICHENGRÜN, EINHORN, *B.* 23, 2873). Man giefst die heifse Lösung in flache Schalen. — Rothe, pleochroïtische, trimetrische Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 145°. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Spaltet sehr leicht Brom ab. — $C_9H_{13}NO_2.HJ$. Krystalle (aus absol. Alkohol). — $C_9H_{13}NO_2.HJ.J_2$. Braunviolette Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 185 bis 186°. Verliert 2 Atome Jod durch SO_2, Hg oder Kochen mit Wasser.

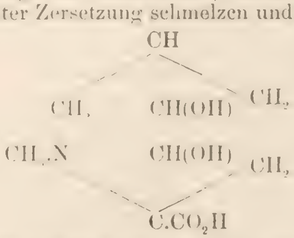
Aethylester $C_{11}H_{17}NO_2 = C_9H_{12}NO_2.C_2H_5$. *B.* Aus Anhydroecgoninhydrojodid, Alkohol und HCl (EINHORN, *B.* 20, 1225). Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure $N(CH_3)_2.CH_2.C_6H_6.CO_2H$ (EINHORN, TAHARA, *B.* 26, 329). — $C_{11}H_{17}NO_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 243—244°. — $(C_{11}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 211°. Schwer löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{11}H_{17}NO_2.CH_3J$. Blättchen. Schmelzp.: 177° (EINHORN, TAHARA, *B.* 26, 327; EINHORN, WILLSTÄTTER, *B.* 27, 2450). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Feuchtes Silberoxyd erzeugt Anhydreegoninmethylbetaïn $(CH_3)_2N.CH_2.C_6H_6.CO_2H$. Bei der Destillation mit verd. Natronlauge entstehen Methylamin und p-Methylendihydrobenzoësäure $CH_2:C_6H_5.CO_2H$. — $C_{11}H_{17}NO_2.CH_3Cl.AuCl_3$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 167°.

Bz-3-Brom-2-Oxytropidin-Carbonsäurelakton, Anhydro-α-Bromecgonin

$C_9H_{12}BrNO_2$ =  . *B.* Aus Anhydroecgonindibromid $C_9H_{13}NO_2$.HBr.Br_2 mit konc. Natron oder Ammoniak bei 0° (EICHENGRÜN, EINHORN, *B.* 23, 2877). — Würfel (aus Aceton). Zerfällt, beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, in ω-Brommethyltetrahydropyridyläthylen $C_8H_{12}BrN$ und CO_2. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser entsteht, in geringer Menge, ein Körper $C_9H_{13}NO_3.HBr$. — $C_9H_{12}BrNO_2.HCl$. Monokline Prismen; schmilzt, unter Zersetzung, bei 203—204°. Krystallisirt mit $3H_2O$ in tetragonalen Oktaëdern, die bei 197—198°, unter Zersetzung, schmelzen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. — $C_9H_{12}BrNO_2.HCl.AuCl_3 + 1^1/_2H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Das wasserfreie Salz schmilzt, unter Zersetzung, bei 216°. — $C_9H_{12}BrNO_2$. HBr. Monokline Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 179°. Krystallisirt mit $3H_2O$ in tetragonalen Pyramiden, die bei 174° schmelzen.

Anhydroecgoninhydrobromid $C_9H_{14}BrNO_2$. Das Salz $C_9H_{14}BrNO_2.HBr$ entsteht bei 6tägigem Erhitzen auf 100° von 5 g salzsaurem Anhydroecgonin mit 25 g Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigt ist (EICHENGRÜN, EINHORN, *B.* 23, 2888). — Das Salz bildet Prismen, die bei 250° unter Zersetzung schmelzen und schwer löslich sind.

Dioxyanhydroecgonin $C_9H_{15}NO_4$ =  . *B.* Man fügt zu einer mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzten Lösung von (90 g) salzsaurem Anhydroecgonin in (1500 ccm) Wasser bei 0°, innerhalb 3 Stunden, 778 ccm $KMnO_4$-Lösung (von 1%), filtrirt vom MnO_2 ab und engt das mit HCl angesäuerte und mit etwas Alkohol versetzte Filtrat ein. Man fügt nun Barytwasser hinzu und entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2, kocht auf und filtrirt. Das zum Syrup eingedampfte Filtrat extrahirt man mit Holzgeist (EINHORN, RASSOW, *B.* 25, 1395). — Krystallmasse (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 280°. Leicht löslich in Wasser und Holzgeist, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $C_9H_{15}NO_4.HCl$. Kleine Krystalle. Schmelzpunkt: 251°.

Methylester $C_{10}H_{17}NO_4 = C_9H_{14}NO_4.CH_3$. Prismatische Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.: 138—139° (EINHORN, RASSOW, *B.* 25, 1396). Ziemlich schwer löslich in Aether. — $(C_{10}H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 210°.

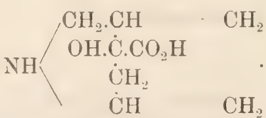
Benzoylderivat des Methylesters $C_{17}H_{21}NO_5 = C_{10}H_{16}NO_4.C_7H_5O$. *B.* Entsteht, neben dem Dibenzoylderivat, beim Erwärmen von Dioxyanhydroecgoninmethylester mit 3—4 Thln. Benzoylchlorid (EINHORN, RASSOW, *B.* 25, 1397). Man stellt die Nitrate dar und behandelt diese mit heifsem Wasser, worin sich nur das Salz des Monobenzoylderivats leicht löst. — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 107—108°. — $C_{17}H_{21}NO_5.HCl$. Schmilzt bei 202—203°, unter Zersetzung. — $(C_{17}H_{21}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. Schmelzp.: 207—208°. — $C_{17}H_{21}NO_5.HCl.AuCl_3$. Glänzende Nädelchen. — $C_{17}H_{21}NO_5.HNO_3$. Grofse, glänzende Tafeln. Schmelzp.: 215—216°. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Dibenzoylderivat des Methylesters $C_{24}H_{25}NO_6 = C_{10}H_{15}NO_4(C_7H_5O)_2$. *B.* Siehe das Monobenzoylderivat (EINHORN, RASSOW, *B.* 25, 1397). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 99—100°. Spaltet leicht Benzoësäure ab. — $C_{24}H_{25}NO_6.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 280°. — $C_{24}H_{25}NO_6.HNO_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 189—190°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in absol. Alkohol.

Ecgoninsäure $C_7H_{11}NO_3$. *B.* Entsteht, neben Tropinsäure, bei der Oxydation von Rechts- und Links-Ecgonin oder Tropigenin durch CrO_3 (und Schwefelsäure) (LIEBERMANN, *B.* 23, 2519; 24, 607). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 117—118°. Für eine Lösung von 1,113 g Ecgoninsäure in 9 ccm Wasser ist $[\alpha]_D = -43,2°$. In Wasser viel löslicher als Tropinsäure. Leicht löslich in Alkohol. Wird von $KMnO_4$-Lösung, in der Kälte, nicht verändert. — $Ca(C_7H_{10}NO_3)_2$ (bei 110°). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°). — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_9H_{15}NO_3 = C_7H_{10}NO_3(C_2H_5)$. Oel (LIEBERMANN, *B.* 24, 611).

Eine mit der Ecgoninsäure aus Ecgonin wahrscheinlich identische Säure erhielt LIEBERMANN (*B.* 24, 613) bei der Oxydation von Tropin mit CrO_3 und H_2SO_4. — Schmelzpunkt: 90°.

II. Derivate der Säure 

α-Ecgonin $C_9H_{15}NO_3 + H_2O = CH_3.N.C_6H_{10}:C(OH).CO_2H + H_2O$. *B.* Man sättigt 1 Thl. Tropinonhydrocyanid, gelöst in 8 Thln. Salzsäure (von 33%), bei 0° mit Salzsäuregas und lässt 1 Tag stehen (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 2220). Man verdunstet zur Trockne, übergiefst den Rückstand mit absol. Methylalkohol (10 Thle. auf 1 Thl. Rückstand), leitet, unter Erwärmen, 1 Stunde lang HCl hindurch, lässt 1 Tag stehen und verdunstet. Der Rückstand wird mit Wasser übergossen, die Flüssigkeit, unter Abkühlen, mit K_2CO_3 gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Den in den Aether übergegangenen Ester zerlegt man durch Kochen mit Wasser. — Seideglänzende Blätter (aus Wasser). Beim Einengen der wässrigen Lösung oder beim Versetzen mit absol. Alkohol fällt das α-Ecgonin mit $^1/_2 H_2O$ aus. Schmilzt bei 305° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, äufserst schwer löslich in absol. Alkohol, erheblich löslich in kaltem Wasser. Entwickelt, beim Kochen mit PbO_2 und Wasser, sofort CO_2. — $(C_9H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Niederschlag, aus orangegelben Täfelchen bestehend. Schmilzt bei 223—224° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol. — $C_9H_{15}NO_3.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Bernsteingelbe Säulen. Schmilzt bei 183 bis 184°, unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Jodmethylat $C_9H_{15}NO_3.CH_3J$. *B.* Bei wiederholtem Abdampfen von α-Ecgoninmethylesterjodmethylat mit konc. HCl (W., *B.* 29, 2222). — Glänzende Blättchen (aus Holzgeist). Schmilzt bei 225°, unter Zersetzung. — $C_9H_{15}NO_3.CH_3Cl.AuCl_3$. Blättchen. Schmilzt bei 212°, unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Methylester $C_{10}H_{17}NO_3 = C_9H_{14}NO_3.CH_3$. Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 114° (WILLSTÄTTER). Schwer löslich in Aceton, leicht in Wasser, äufserst leicht in Alkohol und $CHCl_3$. $(C_{10}H_{17}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Rothgelbe Tafeln. Schmilzt bei 204°, unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol, sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — $C_{10}H_{17}NO_3.HCl.AuCl_3$. Orangegelbe, glänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 95 bis 96°. Ungemein löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{17}NO_3.C_6H_3N_3O_7$. Hellgelbe Würfelchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 189—191°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Jodmethylat $C_{10}H_{17}NO_3.CH_3J$. Seideglänzende Blätter (W. *B.* 29, 2222). Schmelzpunkt: 201—202°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Beim Kochen mit Kalilauge oder HCl entsteht α-Ecgoninjodmethylat. — $C_{10}H_{17}NO_3.CH_3Cl.AuCl_3$. Gold-

gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 120°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Methylalkohol.

Benzoyl-α-Ecgonin $C_{16}H_{19}NO_4 + {}^1/_2H_2O = CH_3.N.C_6H_{10}.C(OC_7H_5O).CO_2H + {}^1/_2H_2O$. *B.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 100° von 1 g α-Ecgonin mit 1,5 Thln. Benzoësäureanhydrid (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 2223). — Kugeln oder Blätter. Wird bei 130° wasserfrei und schmilzt bei 209°, unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

α-**Cocaïn** $C_{17}H_{21}NO_4 = CH_3.N.C_7H_{10}(O.C_7H_5O).CO_2.CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei 4stündigem Kochen von α-Ecgoninmethylester mit Benzoylchlorid und Benzol (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 2224). — Lange, glasglänzende Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 87—88°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{17}H_{21}NO_4.HCl$. Feine Nadeln und Prismen (aus Amylacetat). Schmilzt bei 180°, unter Zersetzung. — $(C_{17}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag; feine Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 220°, unter Zersetzung. — $C_{17}H_{21}NO_4.HCl.AuCl_3$. Glänzende Blätter (aus Holzgeist). Schmilzt bei 222°, unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Holzgeist. — $C_{17}H_{21}NO_4.HJ + 1^1/_2H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Das bei 130° entwässerte Salz schmilzt bei 192°, unter Zersetzung. — Pikrat $C_{17}H_{21}NO_4.C_6H_3N_3O_7$. Goldgelbe Säulen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 195°. Sehr schwer löslich in kaltem Holzgeist.

Jodmethylat $C_{17}H_{21}NO_4.CH_3J + H_2O$ (über H_2SO_4). Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 202° (W., *B.* 29, 2227).

α-**Cocäthylin** $C_{18}H_{23}NO_4 = CH_3.N.C_7H_{10}(O.C_7H_5O).CO_2.C_2H_5$. *B.* Wie α-Cocaïn (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 2227). — Oel. — $(C_{18}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelber Niederschlag, Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 215°, unter Zersetzung. — $C_{18}H_{23}NO_4.HCl.AuCl_3$. Hellgelbe Blätter (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 188°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

26. Colchicin $C_{22}H_{25}NO_6 = (CH_3O)_3.C_{15}H_9(NH.C_2H_3O).CO_2.CH_3$. *V.* In den Samen der Herbstzeitlose (Colchicum autumnale) (GEIGER, *A.* 7, 274). — *B.* Aus Colchiceïn, Natriummethylat und CH_3J bei 100° (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 868). — *D.* Man erschöpft 100 Thle. Colchicumsamen mit heifsem Alkohol von 90%, destillirt aus den Auszügen den Alkohol ab, vermischt den Rückstand mit 20 Thln. H_2O und schüttelt mit (säurefreiem) $CHCl_3$ aus. Die Chloroformlösung wird verdunstet, der Rückstand mit 3 Thln. Wasser übergossen und wiederholt mit kleinen Mengen $CHCl_3$ ausgeschüttelt. Man vereinigt die Chloroformlösungen, verjagt das Chloroform, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt wieder mit $CHCl_3$ aus. Die Chloroformlösung wird fast verdunstet, der Rückstand mit absolutem Aether versetzt, solange sich der gebildete Niederschlag noch löst, und dann unter 0° abgekühlt. Hierbei krystallisirt chloroformhaltiges Colchicin aus, das man durch Wasserdampf vom Chloroform befreit (ZEISEL, *M.* 7, 568; vgl. HÜBLER, *J.* 1864, 450). — Hellgelbe, gummiartige Masse. Schmilzt, unter vorhergehendem Erweichen, bei 143—147° (Z.). Langsam, aber in jedem Verhältniss löslich in kaltem Wasser, weniger in heifsem; die bei 82° gesättigte Lösung hält 12% Colchicin. In jedem Verhältnisse löslich in Alkohol und $CHCl_3$, kaum löslich in kaltem Benzol, fast gar nicht in absolutem Aether. Schmeckt intensiv bitter. Linksdrehend. Starke Mineralsäuren färben die Colchicinlösung intensiv gelb. Löst sich in koncentrirter Salpetersäure mit violetter Farbe. Die Lösung in Alkohol wird durch $FeCl_3$ granatroth gefärbt; die Lösung in wässriger Salzsäure wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt (ZEISEL, *M.* 9, 4). Die salzsaure Lösung wird durch Eisenchlorid, erst beim Kochen, grün bis schwarzgrün gefärbt. Schüttelt man, nach dem Erkalten, mit Chloroform, so wird dieses bräunlich, granatroth oder undurchsichtig dunkel. Wird nicht gefällt durch $PtCl_4$. Koncentrirte Schwefelsäure färbt sich, in Berührung mit Colchicin, gelb; fügt man einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so wird die Lösung grün, blau, violett, weinroth und zuletzt wieder gelb. Entwickelt, mit HJ, 4 Mol. CH_3J (Z., *M.* 9, 6). Alkoholisches NH_3 erzeugt bei 100° das Amid $C_{21}H_{24}N_2O_5$ (S. 874). Wandelt sich, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, um in Colchiceïn, unter Abspaltung von Methylalkohol. Sehr giftig (SCHROFF, *J.* 1856, 550). — $C_{22}H_{25}NO_6.HCl.AuCl_3$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Leicht löslich in Alkohol (Z.).

Eigenschaften und Nachweis des Colchicins: DANNENBERG, *Fr.* 18, 129; BARILLOT, *Bl.* [3] 11, 155. Krystallisirtes Colchicin: HOUDÉ, *Bl.* 42, 298.

Verbindung mit Chloroform $C_{22}H_{25}NO_6.2CHCl_3$. Nadeln, die an der Luft rasch opak und perlmutterglänzend werden (ZEISEL). Verliert bei 100° nur langsam alles Chloroform, sehr rasch aber beim Erwärmen mit Wasser.

Methylcolchicin $C_{23}H_{27}NO_6 = CH_3.N(C_2H_3O).C_{15}H_9(OCH_3)_3.CO_2.CH_3$. *B.* Entsteht, neben Colchicin, bei 4stündigem Erhitzen auf 100° von 10 g Colchiceïn mit 50 ccm wasser-

freiem Methylalkohol, 1 g Natrium und 7,2 g CH_3J (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 870). Man bindet das gebildete Colchicin an $CHCl_3$; in den Mutterlaugen des Colchicinchloroforms findet sich Methylcolchicin. — Amorph; gelb. Leicht löslich in Wasser. Wird durch Kochen mit verd. HCl in Methylcolchiceïn verwandelt.

Colchiceïn, Acetotrimethylcolchicinsäure $C_{21}H_{23}NO_6 + \frac{1}{2}H_2O = (CH_3O)_3.C_{15}H_9(NH.C_2H_3O).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Kochen von Colchicin mit schwefelsäurehaltigem Wasser (ZEISEL, *M.* 7, 585; vgl. OBERLIN, *J.* 1856, 548; HÜBLER). $C_{22}H_{25}NO_6 + H_2O = C_{21}H_{23}NO_6 + CH_3.OH$. Beim Erhitzen von Trimethylcolchicinsäure mit Essigsäureanhydrid auf 110° (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 873). — Glänzende Nädelchen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 140—150°, aber nicht bei 100°; erweicht bei 161° und schmilzt bei 172°. Das wasserhaltige Colchiceïn schmilzt bei 139—141°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und $CHCl_3$, fast gar nicht in absolutem Aether und Benzol. Linksdrehend. Löslich in Mineralsäuren mit intensiv gelber Farbe. Reagirt neutral. Löslich in Alkalien und kohlensauren Alkalien. Verhält sich gegen Vitriolöl und salpetersäurehaltiges Vitriolöl und auch beim Kochen mit Eisenchlorid, in salzsaurer Lösung, wie Colchicin. Entwickelt mit HJ drei Moleküle CH_3J (Z., *M.* 9, 6). Beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,15) auf 150° werden 1 Mol. NH_3 und 1 Mol. Essigsäure gebildet. Erhitzt man nur kurze Zeit mit HCl, so entsteht Trimethylcolchicinsäure $C_{19}H_{21}NO_5$; bei längerem Erhitzen mit konc. HCl entstehen Dimethylcolchicinsäure $C_{18}H_{19}NO_5$ und Colchicinsäure $C_{16}H_{15}NO_5$. Liefert mit Natriummethylat und CH_3J Colchicin. — $Ba(C_{21}H_{22}NO_6)_2$. Amorph (H.). — $Cu(C_{21}H_{22}NO_6)_2 + 5H_2O$. Matt laubgrüne, mikroskopische Krystalle. Wird im Vakuum, über H_2SO_4, wasserfrei. Löslich in Alkohol. — $C_{21}H_{23}NO_6.HCl.AuCl_3$. Orangegelber, amorpher Niederschlag oder (aus verdünnten Lösungen) orangefarbene Nadeln.

Amid $C_{21}H_{24}N_2O_5 = (CH_3O)_3.C_{15}H_9(NH.C_2H_3O).CO.NH_2$. *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 100° von 10,5 g Colchicin mit 15 ccm alkoholischem NH_3 (mit 5% NH_3) (ZEISEL, *M.* 9, 25). — Krystallisirt, aus Alkohol, mit ½ Mol. C_2H_6O. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in verdünnter HCl. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch $FeCl_3$ intensiv braun gefärbt. Die Lösung in starker Salzsäure wird durch wenig KNO_2 violett gefärbt. Entwickelt mit HJ drei Moleküle CH_3J. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge, in NH_3 und Colchiceïn.

Methylcolchiceïn $C_{22}H_{25}NO_6 = CH_3.N(C_2H_3O).C_{15}H_9(OCH_3)_3.CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Methylcolchicin mit verdünnter HCl (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 8, 870). — Glänzende Nadeln. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 165° wird Methylamin abgespalten.

Trimethylcolchicinsäure $C_{19}H_{21}NO_5 + 2H_2O = (CH_3O)_3.C_{15}H_9(NH_2).CO_2H + 2H_2O$. *B.* Entsteht, neben Colchicinsäure und Dimethylcolchicinsäure, beim Erwärmen von 1 Thl. Colchicin mit 3—4 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,15) auf dem Wasserbade (ZEISEL, *M.* 9, 10). Sowie die Lösung durch Wasser nicht mehr getrübt wird, verdünnt man sie mit wenig Wasser und schüttelt dreimal mit $CHCl_3$, wodurch freies Colchiceïn und salzsaure Trimethylcolchicinsäure aufgenommen werden. Man verdunstet das $CHCl_3$, übergiefst den Rückstand mit Wasser und befördert die Ausscheidung des Colchiceïns durch Einwerfen eines Krystalles von Colchiceïn. Man filtrirt, schüttelt das Filtrat mit $CHCl_3$ aus, das jetzt nur Colchiceïn aufnimmt, und verdunstet die wässrige Lösung. Das ausgeschiedene Hydrochlorid zerlegt man durch 1 Mol. Kali. — Beim Fällen des Hydrochlorids mit KOH scheidet sich die freie Trimethylcolchicinsäure, in der Kälte, als hellgelbe Gallerte aus, in der Hitze, in gelben, mikroskopischen Prismen. Krystallisirt, aus absolutem Methylalkohol, mit 2 Mol. $CH_3.OH$, in feinen Nadeln (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 875). Schmelzp.: 159°. Liefert, mit CH_3J und $CH_3O.Na$, Trimethylcolchidimethinsäure. Die wässrige Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ granatroth gefärbt, durch mehr $FeCl_3$ (oder durch HCl) grün. Geht, durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, in Colchiceïn über. — $C_{19}H_{21}NO_5.HCl + 1\frac{3}{4}H_2O$. Glänzende Blättchen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $(C_{19}H_{21}NO_5.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen.

Trimethylcolchidimethinsäure $C_{21}H_{25}NO_5 + \frac{1}{2}H_2O = N(CH_3)_2.C_{15}H_9(OCH_3)_3.CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Man erhitzt 2 g Trimethylcolchicinsäure mit der Lösung von 0,16 g Natrium in 15 ccm absolutem Methylalkohol und (1 Mol.) CH_3J 4 Stunden lang auf 110° (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 876). — Säulen. Erweicht bei 124° und schmilzt bei 126°.

Methylesterjodmethylat $C_{23}H_{30}NO_5J + H_2O = J.N(CH_3)_3.C_{15}H_9(OCH_3)_3.CO_2.CH_3 + H_2O$. *B.* Aus 5 g Trimethylcolchicinsäure, 1,2 g Natrium, gelöst in 30 ccm Holzgeist, und 9 g CH_3J bei 110°. — Krystalle. Verkohlt bei 237°, ohne zu schmelzen (JOHANNY, ZEISEL). Bei der Einwirkung von Silberoxyd wird sofort Trimethylamin abgespalten.

Dimethylcolchicinsäure $C_{18}H_{19}NO_5 + 4^1/_2H_2O = (CH_3O)_2.C_{15}H_9(OH)(NH_2).CO_2H + 4^1/_2H_2O$. *B.* Entsteht, neben Trimethylcolchicinsäure und Colchicinsäure, bei zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, von 1 Thl. Colchicin mit 3 Thln. HCl (von 30%) (Zeisel, *M.* 9, 17). Man schüttelt die Lösung mit $CHCl_3$ aus, verdunstet das Filtrat zur Trockne und verdampft den Rückstand wiederholt mit Wasser, um HCl zu entfernen. Dann löst man in Wasser und lässt die Lösung einige Tage offen stehen, wobei salzsaure Dimethylcolchicinsäure auskrystallisirt, die man durch 1 Mol. NaOH zerlegt. — Hellgelbe, mikroskopische Prismen. Schmilzt bei 141—142° zu einem braungelben Oele. Verhält sich gegen $FeCl_3$ wie Trimethylcolchicinsäure. — $C_{18}H_{19}NO_5.HCl + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Colchicinsäure $C_{16}H_{15}NO_5 = (OH)_3.C_{15}H_9(NH_2).CO_2H$. *B.* Siehe Dimethylcolchicinsäure (Zeisel, *M.* 9, 22). Die Mutterlaugen von der Darstellung der Dimethylcolchicinsäure werden eingedampft und der Rückstand mit (4 Thln.) HCl (spec. Gew. = 1,15) auf 140° erhitzt. Die gebildeten Hydrochloride werden durch KOH fraktionnirt gefällt. — Braune Flocken. Die Lösung in verdünnter HCl wird durch $FeCl_3$ intensiv braunroth gefärbt.

27. Conessin, Wrightin $C_{24}H_{40}N_2$. *V.* In den Samen und in der Rinde („Conessi-Rinde") von Wrightia antidysenterica *R. Br.* (Indien, Ceylon) (Stenhouse, *J.* 1864, 456; Haines, *J.* 1865, 460; Warnecke, *B.* 19, 60; *J.* 1888, 2237). Wird den Samen durch Alkohol entzogen. In der Rinde von Holarrhena africana *D. C.* (Polstorff, Schirmer, *B.* 19, 78) und im Samen von Holarrhena antidysenterica (Polstorff, *B.* 19, 1683). Man digerirt die zerkleinerte Rinde mit salzsäurehaltigem Wasser, koncentrirt den Auszug und fällt, durch wenig NH_3, zunächst Beimengungen und dann durch mehr NH_3 Conessin. Dieses wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt (P., Sch.). — Seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 121,5—122°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Fuselöl. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich, an der Luft, allmählich gelbgrün und schliefslich hellviolett.

Salze: Polstorff, Schirmer. — Con = $C_{24}H_{40}N_2$. — Con.2HCl + $2H_2O$. Nadeln, erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung von Conessin mit etwas absolutem Alkohol und koncentrirter Salzsäure. — Con.2HCl.$2HgCl_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in Wasser. — Con.2HCl.$PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$. Gelbrothe Nadeln (aus heifser, alkoholhaltiger, koncentrirter Salzsäure). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Con.2HCl.$2AuCl_3 + 2H_2O$. Lange, goldgelbe Nadeln (aus Weingeist). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Con.$2HNO_3$. Kleine Nadeln (P.). — Pikrat $C_{24}H_{40}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O + 2H_2O$. Goldgelbe, breite Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser (P.).

Jodmethylat $C_{24}H_{40}N_2.2CH_3J + 3H_2O$. Täfelchen (aus Wasser) (Polstorff, Schirmer, *B.* 19, 82). Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. Wird von Kalilauge nicht zerlegt. Ag_2O scheidet das freie Methylconessin ab, als eine strahlig-krystallinische stark basische Masse, die sich sehr leicht in Wasser löst. Methylconessin zerfällt bei 150° in Conessin und Methylalkohol. — $C_{24}H_{40}N_2.2CH_3Cl + 5H_2O$. Nadeln. — $C_{24}H_{40}N_2(CH_3)_2.CO_3 + 4H_2O$. Lange Nadeln.

Jodäthylat $C_{24}H_{40}N_2.2C_2H_5J + H_2O$. Glänzende Tafeln (Polstorff, Schirmer, *B.* 19, 82).

Oxywrightin $C_{12}H_{21}NO = C_{24}H_{42}N_2O_2$ (?). *B.* Bei 24stündigem Stehen von 10 g Conessin, gelöst in 100 g Schwefelsäure (von 5%), mit 5 g KJO_3, gelöst in 150 g H_2O (Warnecke, *J.* 1888, 2237). Man entfernt das Jod durch Schütteln mit $CHCl_3$, fällt dann mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus verd. Alkohol um. — $C_{12}H_{21}NO.HCl$. — $(C_{12}H_{21}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Orangerothe Krystalle. — $(C_{12}H_{21}NO)_2.H_2SO_4 + 3^1/_2H_2O$. Mikroskopische Blättchen. — Oxalat $(C_{12}H_{21}NO)_2.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Nadeln (aus Alkohol).

Jodmethylat $C_{12}H_{21}NO.CH_3J$. Rhombische Tafeln (aus Holzgeist (Warnecke, *J.* 1888, 2238). — $(C_{12}H_{21}NO.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Blätter.

28. Corydalin $C_{22}H_{27}NO_4$. *V.* In den Wurzelknollen von Corydalis cava *L.* (Bulbocapnus cavus *Bernh.*) (Wackenroder, *Berz. Jahresb.* 7, 220; Ruickholdt, *A.* 64, 369; J. Müller, *J.* 1859, 570; H. Wicke, *A.* 137, 274; Dobbie, Lauder, *Soc.* 61, 244, 605; Freund, Josephi, *A.* 277, 6). — *D.* Die zerkleinerte Wurzel wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung abdestillirt, der Rückstand filtrirt, das Filtrat mit NH_3 gefällt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, löst die auskrystallisirten Basen in HCl und fällt, durch überschüssige Natronlauge (von 5%). Cory-

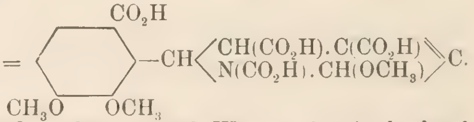
dalin und aus dem Filtrate davon, durch CO_2, Bulbocapnin. Das gefällte Corydalin reinigt man durch Darstellung des Hydrochlorids (FREUND, JOSEPHI). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, schwerer in Alkohol. Wird, aus sauren Lösungen, durch Alkalien gefällt. Für die Lösung von 0,983 g in 15 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = 300,1°$; für die Lösung in Alkohol ($p = 0,946\%$) ist $[\alpha]_D = +311°$ (D., L., *Soc.* 67, 17). Färbt sich am Lichte und in der Hitze gelb. Beim Erhitzen mit rauch. HJ entstehen 4 Mol. CH_3J und Apocorydalinhydrojodid $C_{18}H_{21}NO_4.HJ$, das sich leicht in Wasser und Alkohol löst und bei 270—280° unter Zersetzung schmilzt. Chamäleonlösung oxydirt zu Corydalinsäure $C_{19}H_{21}NO_{12}$, Corydalin $(CH_3O)_2.C_9H_7NO$ (Schmelzp.: 175°) und Hemipinsäure (D., L., *Soc.* 67, 18). Beim Erhitzen mit Jod (+ Alkohol) entsteht Dehydrocorydalinhydrojodid.

Salze: DOBBIE, LAUDER; ZIEGENBEIN, *Privatmitth.* — Cor = $C_{22}H_{27}NO_4$. — Cor.HCl + $2H_2O$. Grofse Säulen. Schmelzp.: 206—207° (FR. J.). — $(Cor.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Braune Krystalle (aus heifsem Wasser). — $(Cor.HCl)_2.AuCl_3$. Hellrothe Nadeln (aus salzsäurehaltigem, absol. Alkohol). Schmelzp.: 207° (Z.). — Cor.HBr (bei 100°). Tafeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Cor.HJ (bei 100°). Citronengelbe, kurze Prismen. — $Cor.HNO_3$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 198° (Z.). Schwer löslich in heifsem Wasser. — Cor + $(C_2H_5)HSO_4$ + H_2O. Grofse Prismen, erhalten durch Verdunsten einer mit Vitriolöl versetzten alkoholischen Carydalinlösung. Schmelzp.: 152,5°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

Jodmethylat $C_{22}H_{27}NO_4.CH_3J$ (bei 100°). Nadeln (aus absol. Alkohol) (D., L.; FR., J.). Das daraus, durch Kali, abgeschiedene Methylcorydalin $C_{23}H_{29}NO_4$ krystallisirt, aus Alkohol, in Säulen, die bei 112° schmelzen (FR., J.). — $C_{23}H_{29}NO_4.HCl + 6H_2O$. Nadeln.

Methylcorydalinjodmethylat $C_{23}H_{29}NO_4.CH_3J$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 195—196° (FREUND, JOSEPHI).

Aethylcorydalin. Das Jodür $C_{22}H_{27}NO_4.C_2H_5J$ (?) entsteht leicht aus Corydalin und C_2H_5J (WICKE). Es bildet Krystalle, die sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol lösen. Es wird aus der wässrigen Lösung, durch Natron, unverändert gefällt. Mit Ag_2O liefert es das stark alkalische Aethylcorydalin, das mit Aethyljodid wieder das Jodür $C_{22}H_{27}NO_4.C_2H_5J$ regenerirt.

Corydalinsäure $C_{19}H_{21}NO_{12} + 3H_2O$ = 

OCH_3. *B.* Beim Eintragen von 27 g $KMnO_4$, gelöst in 2,5 l Wasser, in ein kochend erhaltenes Gemisch aus 8 g Corydalin und 2 l Wasser (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 65, 57). Man verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit absol. Alkohol, fällt durch die theoretische Menge H_2SO_4 und verdunstet das Filtrat vom K_2SO_4. — Sechsseitige Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 175—180°, unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit HJ entstehen Protokatechusäure, Corydalsäure $C_7H_8O_6$ und NH_3. — $K_2.C_{19}H_{19}NO_{12}$ — $Ba.C_{19}H_{19}NO_{12}$ (bei 100°). — $Ba_2.C_{19}H_{17}NO_{12}$. — $Pb_2.C_{19}H_{17}NO_{12}$ (bei 100°). Gelatinöser, bald krystallinisch werdender Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleizucker. — $Ag_2.C_{19}H_{10}NO_{12}$. — $Ag_4.C_{19}H_{17}NO_{12}$. Niederschlag, erhalten aus dem Ammoniaksalz und $Ag.NO_3$.

Dehydrocorydalin $C_{22}H_{23}NO_4 = (CH_3O)_4.C_{18}H_{11}N$. Das Perjodid entsteht bei dreistündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von je 5 g Corydalin mit 10 g Jod und 100 g Alkohol (von 96%) (ZIEGENBEIN, *Privatmitth.*). Man zerlegt das gebildete Perjodid durch $NaHCO_3$ und $Na_2S_2O_3$. Beim Behandeln des resultirenden Hydrojodids mit Aceton (oder $CHCl_3$) und Natronlauge entstehen Verbindungen des Dehydrocorydalins mit Aceton (oder $CHCl_3$). — Wird von Zink + verd. H_2SO_4 zu Isocorydalin reducirt. Zerfällt, beim Kochen mit HJ, in 4 Mol. CH_3J und $C_{18}H_{17}NO_4.HJ$ (?). — $C_{22}H_{23}NO_4.HCl + 4H_2O$. Gelbe Blättchen und Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{22}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Hellgelbe, lange Nadeln (aus kaltem, salzsaurem Alkohol). — $C_{22}H_{23}NO_4.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Niederschlag; rothbraune Nädelchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schmelzp.: 219°. — $C_{22}H_{23}NO_4.HBr + 4H_2O$. Gelbbraune Nadeln. Schmilzt gegen 126°. — $C_{22}H_{23}NO_4.HJ + 2H_2O$. Hellgelbe, glänzende Nädelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{22}H_{23}NO_4.HNO_3 + 2H_2O$. Nadeln, erhalten aus dem Hydrochlorid und $AgNO_3$. — $C_{22}H_{23}NO_4.H_2SO_4 + 3H_2O$. Gelbe Prismen.

Verbindung mit Chloroform. $C_{22}H_{23}NO_4.CHCl_3$. Krystalle. Schmelzp.: 162 bis 163°. Verliert bei 100° nichts an Gewicht.

Isocorydalin $C_{22}H_{27}NO_4$. *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von Aceton-Dehydrocorydalin mit Zinkpulver und verd. H_2SO_4 (ZIEGENBEIN). — Gleicht sehr dem Corydalin. Schmelzp.: 135°. — $C_{22}H_{27}NO_4.HCl.AuCl_3 + 4H_2O$. Feine, hellgelbe Säulen, leicht löslich in Alkohol.

Corytuberin $C_{19}H_{25}NO_4 = C_{17}H_{19}NO_2(OCH_3)_2$. *V.* In der Wurzel von Corydalis cava (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 63, 485). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 200°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem und in Alkalien, schwer in Benzol, fast gar nicht in Aether und $CHCl_3$. — $C_{19}H_{25}NO_4.HCl$. Kleine Rhomboëder. — $(C_{19}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Blassgelber, krystallinischer Niederschlag. — $(C_{19}H_{25}NO_4)_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Leicht löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{19}H_{25}NO_4.CH_3J$. Nadeln (DOBBIE, LAUDER).

Bulbocapnin $C_{19}H_{19}NO_4 = CH_3O.C_{18}H_{13}N(OH)_3$. *V.* In der Wurzel von Bulbocapnus cavus (FREUND, JOSEPHI, *A.* 277, 10). — *D.* Siehe Corydalin. — Rhombische, hemiëdrische Prismen (TRAUBE, *A.* 277, 11) (aus absol. Alkohol) .Schmelzp.: 199°. Leicht löslich in $CHCl_3$. Für die Lösung von 0,672 g in 15 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = 237,1°$. — $C_{19}H_{19}NO_4$ = Cor. — Cor.HCl. Nadeln. — $(Cor.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag. — Cor.HBr. Nadeln. — Cor.HJ. Feine Nädelchen. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Cor.HNO_3$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cor. H_2SO_4 + 2H_2O$. Körner.

Jodmethylat $C_{19}H_{19}NO_4.CH_3J$. Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 257° (FREUND, JOSEPHI, *A.* 277, 14); 235—240° (ZIEGENBEIN). Schwer löslich in heifsem Wasser.

Triacetylbulbocapnin $C_{25}H_{25}NO_7 = C_{19}H_{16}NO_4(C_2H_3O)_3$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen von 2 g Bulbocapnin mit 15 g Essigsäureanhydrid und 0,2 g Natriumacetat (ZIEGENBEIN, *Privatmitth.*). — Nädelchen (aus verd. Alkohol).

Corycavin $C_{23}H_{23}NO_6$. *V.* In der Wurzel von Bulbocapnus cavus (FREUND, JOSEPHI, *A.* 277, 15; ZIEGENBEIN, *Privatmitth.*). Die in Natronlauge löslichen Alkaloïde der Wurzel bindet man an HCl. Erst krystallisirt das Hydrochlorid des Corycavins, dann jenes des Corydalins. — Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214—215°. Schwer löslich in kaltem absol. Alkohol. — $C_{23}H_{23}NO_6.HCl$. Breite Nadeln. Schmelzp.: 219°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{23}H_{23}NO_6.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelblicher, krystallinischer Niederschlag. — $C_{23}H_{23}NO_6.HJ$. Blättchen.

Jodmethylat $C_{23}H_{23}NO_6.CH_3J + 1^1/_2H_2O$. Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol) (FR., J.).

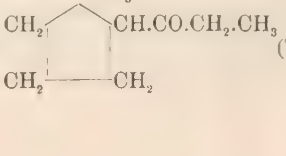
Corybulbin $C_{21}H_{25}NO_4 = (CH_3O)_3.C_{18}H_{16}NO$. *V.* In der Wurzel von Corydalis cava (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 67, 25). Wird von Corytuberin, durch Auskochen mit Wasser, und vom Corydalin, durch heifsen Alkohol befreit. Man stellt, zur Reinigung, das Hydrochlorid dar. — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 238—240°. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol, leicht in CS_2, $CHCl_3$ und in heifsem Benzol. Löslich in Natronlauge. — $C_{21}H_{25}NO_4.HCl$. Dicke Prismen. Schwer löslich in kochendem Wasser. — $(C_{21}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Hellgelber, amorpher Niederschlag (ZIEGENBEIN, *Privatmitth.*). — $C_{21}H_{25}NO_4.H_2SO_4$. Lange Prismen.

Jodmethylat $C_{21}H_{25}NO_4.CH_3J$ (bei 100°). Grofse, gelbe Prismen (D., L.).

29. Crossopterin. *V.* In der Rinde von Crossopterix Kotschyana *Fenzl.* (Abessinien) (HESSE, *B.* 11, 1548). — Amorph, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Platin- und Golddoppelsalz sind amorphe, gelbe Niederschläge.

30. Curarin $C_{18}H_{35}N$ (SACHS, *A.* 191, 254). *V.* An Schwefelsäure gebunden im Curare (dem Pfeilgift der Indianer), welches durch Auskochen von Strychnosarten (Str. toxifera, Str. Schomburghii, Str. cogens, Str. Castelnaeana, Str. Gubleri und Str. Crevauxii (PLANCHON, *J.* 1880, 1072) mit Wasser bereitet wird (vgl. PREYER, *Z.* 1865, 381). — *D.* Der wässrige Auszug des Curare wird mit nicht überschüssigem Kaliumquecksilberjodid gefällt und der Niederschlag, unter Wasser, bei 60° durch H_2S zerlegt. — Färbt sich mit Vitriolöl roth. — Wirkt, in Wunden eingeführt, stark giftig. — $(C_{18}H_{35}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelblichweifser Niederschlag. Zersetzt sich sehr bald unter Violettfärbung. — **Pikrat** $C_{18}H_{35}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber Niederschlag.

31. Cusko-Alkaloïde.

1. **Hygrin** $C_8H_{15}NO$ =  (?). *V.* In den Cuskoblättern (LIEBER-

MANN, *B.* 22, 677). — *D.* Man kocht 200 g Rohhygrin, nach Entfernung des Cuskhygrins durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit HNO_3, 1 Stunde lang mit 150 g HCl (von 33%), versetzt die mit Aether ausgeschüttelte Lösung mit 250 g Kalilauge (2 Thle. KOH + 1 Thl. Wasser), und extrahirt mit Aether. Der ätherische Auszug wird nach dem Trocknen verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktionirt (LIEBERMANN, CYBULSKI, *B.* 28, 578). — Flüssig. Siedep.: 92—84° bei 20 mm; 111—113° bei 50 mm. Spec. Gew. = 0,935 bei 17/4°. Zersetzt sich am Licht. Wird von rauchender Salzsäure, bei 120°, nicht verändert. Wird von CrO_3 (und H_2SO_4) zu Hygrinsäure $C_6H_{11}NO_2$ oxydirt. — $C_8H_{15}NO.HCl$. Nadeln, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base. — $C_8H_{15}NO.HJ$. — Pikrat $C_8H_{15}NO.C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°.

Oxim $C_8H_{16}N_2O = C_8H_{15}N:N.OH$. Nadeln oder Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 116—120° (LIEBERMANN, KÜHLING, *B.* 26, 852). Destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, schwer in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Verbindet sich mit CH_3J. — Pikrat $C_8H_{16}N_2O.C_6H_3N_3O_7$. Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 160°.

Jodmethylat des Oxims $C_8H_{16}N_2O.CH_3J$. Nadeln (LIEBERMANN, KÜHLING).

2. **Base** $C_{14}H_{24}N_2O$. *V.* In den Cuskoblättern (LIEBERMANN, *B.* 22, 678). — Flüssig. Siedep.: 215° bei 50 mm. Spec. Gew. = 0,982 bei 18°. Wird von rauchender Salzsäure, bei 120°, nicht verändert. — $C_{14}H_{24}N_2O.2HCl$. Krystallmehl. — $C_{14}H_{24}N_2O.2HCl.2AuCl_3$. Eigelber, flockiger Niederschlag. — $C_{14}H_{24}N_2O.2HBr$ (LIEBERMANN, KÜHLING, *B.* 24, 409). — $C_{14}H_{24}N_2O.2HJ$. Nadeln (L., K.). — Pikrat $C_{14}H_{24}N_2O.2C_6H_3N_3O_7$. Krystalle (aus siedendem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Jodmethylat $C_{14}H_{24}N_2O.2CH_3J$. Krystallinisches Pulver (aus Aether). Sehr schwer löslich in Alkohol (LIEBERMANN).

3. **Cuskhygrin** $C_{13}H_{24}N_2O = C_{11}H_{18}(N.CH_3)_2O$. *V.* In den Cuskoblättern (LIEBERMANN, CYBULSKI, *B.* 28, 578). — Oel. Siedep.: 185° (i. D.) bei 32 mm; spec. Gew. = 0,9767 bei 17°. Mischbar mit Wasser. Inaktiv. Bei der Oxydation durch viel Chromsäuregemisch entsteht Hygrinsäure. — $C_{13}H_{24}N_2O.HCl$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag (aus absol. Alkohol). — $C_{13}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Niederschlag. — $C_{13}H_{24}N_2O.2HCl.2AuCl_3$. Gelber Niederschlag. — Das **Nitrat** ist äuſserst leicht löslich in Wasser.

32. Cytisin, Ulexin $C_{11}H_{14}N_2O = \begin{matrix} CH:CH.C.CH(C_3H_7) \\ CH:N\ .\ C.NH.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$ (?). *V.* In den Samen von Cytisus Laburnum *L.* (HUSEMANN, *Z.* 1869, 677; PARTHEIL, *Arch. der Pharm.* 230, 1; *B.* 23, 3202; 24, 635; BUCHKA, MAGALHAËS, *B.* 24, 255, 676; MOER, *R.* 10, 47). In den Samen von Ulex Europaeus (GERRARD, *B.* 19 [2] 838; GERRARD, SYMONS, *B.* 22 [2] 694; PARTHEIL). In den Samen von Sophora tomentosa (PLUGGE, *R.* 13, 486). In Sophora speciosa und S. secundiflora; in Baptisia tinctoria; in Euchresta Horsfieldii (PLUGGE, *R.* 15, 187). Im Samen von Euchresta Blosfieldii (PLUGGE, *Privatmitth.*). In den Samen verschiedener Papilionaceen (PLUGGE, *B.* 29 [2] 36). — *D.* Man extrahirt die gemahlenen Samen mit essigsäurehaltigem Alkohol (von 60%) (PARTHEIL) und schüttelt die eingedampfte und dann mit Natron übersättigte Lösung mit $CHCl_3$ (BUCHKA, MAGALHAES; vgl. PARTHEIL). — Groſse Krystalle. Schmelzp.: 152—153°. Sublimirt unzersetzt in dünnen Nadeln und Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aceton, unlöslich in CS_2, CCl_4, absol. Aether und Ligroïn. Benzol löst 1,26%, Fuselöl 0,30% (MOER). Für eine 2procentige, wässrige Lösung ist bei 17° $[\alpha]_D = -119° 57'$ (P.). Wird durch $FeCl_3$ blutroth gefärbt. Bei der Destillation mit Natronkalk oder mit Zinkstaub entsteht Pyrrol. Beim Erwärmen mit konc. HNO_3 und Fällen der Lösung mit Wasser entsteht ein bei 237° schmelzendes Nitrosonitroderivat $C_{11}H_{12}N_2(NO)(NO_2)O$. Sehr starke Base; treibt das Ammoniak, schon in der Kälte, aus seinen Salzen aus. Brom erzeugt, selbst bei groſser Verdünnung, einen orangegelben Niederschlag $C_{11}H_{12}Br_2N_2O.HBr.Br_2$. Giftig.

Salze: BUCHKA, MAGALHAËS; PARTHEIL, *B.* 24, 636. — $C_{11}H_{14}N_2O.HCl + H_2O$. Lange Krystallfäden. Krystallisirt, aus Alkohol, mit $^1/_2\,C_2H_6O.H$ in monoklinen (TOENQUIST, *B.* 24, 257) Krystallen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{14}N_2O.2HCl + 3H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in heiſsem Wasser. — $C_{11}H_{14}N_2O.2HCl.ZnCl_2$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{14}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2^1/_2\,H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Krystallisirt auch krystallwasserfrei. — $C_{11}H_{14}N_2O.HCl.AuCl_3$. Rothbraune Nadeln. Schmilzt, unter Schäumen, bei 212—213°. Sehr wenig löslich in heiſsem Wasser. — $C_{11}H_{14}N_2O.HBr + H_2O$. Nädelchen (P.). Monokline (STANGE) Prismen. — $C_{11}H_{14}N_2O.HJ + H_2O$. Weingelbe Prismen. — $C_{11}H_{14}N_2O.HNO_3 + H_2O$. Groſse Nadeln oder Blättchen. Monokline (CALDERON,

J. 1880, 370). Tafeln. — $(C_{11}H_{14}N_2O)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Feine Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Cytisintartrat $C_{11}H_{14}N_2O.C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Monokline (STANGE) Tafeln (PARTHEIL). Leicht löslich in Wasser.

Cytisinjodmethylat $C_{11}H_{14}N_2O.CH_3J + 2H_2O$. Krystalle (BUCHKA, MAGALHAËS, *B.* 24, 677; PARTHEIL, *Arch. Pharm.* 230, 30). Schmelzp.: 270°. Kalilauge scheidet daraus Methylcytisin $C_{11}H_{13}N_2(CH_3)O$ ab, das (aus Ligroïn) in Nädelchen krystallisirt und bei 134° schmilzt (P.). — $C_{11}H_{13}N_2(CH_3)O.2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Schmelzp.: 249—250°. — $C_{11}H_{13}N_2(CH_3)O.2HCl.PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Orangegelbe, monokline Blättchen. — $C_{11}H_{13}N_2(CH_3)O.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 196°.

Methylcytisinjodmethylat $C_{11}H_{13}N_2(CH_3)O.CH_3J = C_{11}H_{12}N_2(CH_3)_2O.HJ$. *B.* Aus Methylcytisin und CH_3J (PARTHEIL). — Täfelchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Dimethylcytisin $C_{11}H_{12}N_2(CH_3)_2O$. — $C_{13}H_{18}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Goldgelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{13}H_{18}N_2O.HCl.AuCl_3$. Röthlichgelbe Nädelchen.

Dimethylcytisinjodmethylat $C_{11}H_{12}N_2(CH_3)_2O.CH_3J$. *B.* Aus Dimethylcytisin und CH_3J (PARTHEIL). — Amorph. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Trimethylamin und eine Base $C_{10}H_{13}NO_2$, die amorphe Salze ($[C_{10}H_{13}NO_2.HCl]_2.PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$; — $C_{10}H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$) liefert. — $C_{11}H_{12}N_2(CH_3)_2O.CH_3Cl.HCl.PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Röthlichgelb, amorph.

Cytisinjodäthylat $C_{11}H_{14}N_2O.C_2H_5J$. Krystalle (PARTHEIL). — $C_{11}H_{13}N_2(C_2H_5)O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Braunrothe Nadeln. — $C_{11}H_{13}N_2(C_2H_5)O.HCl.AuCl_3$. Gelbbraune Blättchen.

Dibromcytisin $C_{11}H_{12}Br_2N_2O + 3H_2O$. *B.* Das Perbromid des Hydrobromids fällt aus beim Eintröpfeln einer abgekühlten Lösung von 50 g Brom in 200 g absol. Alkohol, in die Lösung von 5 g Cytisin in 100 g absol. Alkohol (PARTHEIL, *Privatmitth.*). — Heifse, wässrige (nicht zu verdünnte) Lösungen erstarren, beim Erkalten, gallertartig. Scheidet sich, beim Einengen bis zur theilweisen Fällung, beim Erkalten, in Warzen aus. Schmelzpunkt: 63°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Wird durch Kochen mit Silberoxyd (und Wasser) nicht zersetzt. — $(C_{11}H_{12}Br_2N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gleicht ganz dem Platinsalmiak. — $C_{11}H_{12}Br_2N_2O.HCl.AuCl_3$. Citronengelber Niederschlag; braunrothe Schuppen (aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser). — $C_{11}H_{12}Br_2N_2O.HBr + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen oder feine Nadeln. Schmelzp.: 223°. — $C_{11}H_{12}Br_2N_2O.HBr.Br_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. — $C_{11}H_{12}Br_2N_2O.HNO_3$. Lange, atlasglänzende Krystalle. Schmilzt, bei 196—197°, unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Acetylderivat $C_{13}H_{14}Br_2N_2O_2 = C_{11}H_{11}Br_2N_2O.C_2H_3O$. Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 164° (PARTHEIL).

Nitrosocytisin $C_{11}H_{13}N_3O_2 = C_{11}H_{13}N_2(NO)O$. Feine Nadeln (aus $CHCl_3$ + Aether). Schmelzp.: 174° (B., M., *B.* 24, 679).

Acetylcytisin $C_{13}H_{16}N_2O_2 = C_{11}H_{13}N_2O.C_2H_3O$. Schmelzp.: 208° (B., M., *B.* 24, 678).

33. Damascenin $C_{10}H_{15}NO_3$. *V.* In den Samenschalen von Nigella damascena *L.* (SCHNEIDER, *Dissertation*). — Schmelzp.: 27°; Siedep.: 168°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ u. s. w.; die Lösungen fluoresciren blau. Das Nitrat färbt sich, in der Hitze, dunkelblau. — $C_{10}H_{15}NO_3.HCl$. — $(C_{10}H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbes Krystallmehl. — $C_{10}H_{15}NO_3.H_2SO_4$. Nädelchen. Schmelzp.: 168—170°.

34. Alkaloïde in den Samen von **Delphinium Staphisagria.**

1. **Delphinin** $C_{22}H_{35}NO_6$. *V.* In den Samen von Delphinium Staphisagria (LASSAIGNE, FENEULLE, *Berz. Jahresb.* 1, 97; 4, 191; COUERBE, *A.* 9, 101; J. ERDMANN, *J.* 1864, 450; MARQUIS, *J.* 1877, 894). — *D.* Man behandelt 1—2 kg der (grauen oder kastanienbraunen) Samen (die schwärzlichen sind sehr arm an Delphinin. COUERBE) mit 4—8 Thln. Alkohol (von 90%), dem 5—10 g Weinsäure zugesetzt sind, destillirt den Alkohol im Vakuum ab, schüttelt den Rückstand mit Ligroïn, übersättigt dann mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Der Aether entzieht dem Niederschlag Delphinin, Delphinoïdin und Delphisin. Durch $CHCl_3$ wird dann Staphisagrin aufgenommen. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt zunächst Delphinin (MARQUIS). — Rhombische Krystalle. Löslich bei 20° in 50000 Thln. Wasser, 20,8 Thln. Alkohol (von 98%), 11,1 Thln. Aether und 15,8 Thln. $CHCl_3$ (M.). Inaktiv. Reagirt schwach alkalisch. Verreibt man eine kleine Menge Delphinin mit 1—2 Vol. Aepfelsäure und giebt etwas Vitriolöl hinzu, so wird die Masse orangefarben, nach einigen Stunden dunkelrosenroth und schliefslich schmutzig kobaltblau (TATTERSALL, *J.* 1880, 955). Spektralreaktion des Delphinins: HOCK, *J.* 1881, 977.

Salze: MARQUIS. — ERDMANN hatte dem Delphinin die Formel $C_{24}H_{35}NO_2$ gegeben. — $C_{22}H_{35}NO_6.2HCl$. — $C_{22}H_{35}NO_6.HCl.AuCl_3$. — $C_{22}H_{35}NO_6.HJ.HgJ_2$. — $(C_{22}H_{35}NO_6)_3.2HNO_3$. — $(C_{22}H_{35}NO_6)_3.H_2SO_4$.

2. **Delphinoïdin** $C_{42}H_{68}N_2O_7$. *D.* Scheidet sich aus der ätherischen Mutterlauge von der Darstellung des Delphinins aus (MARQUIS). — In jedem Verhältniss löslich in Alkohol; löslich in 6475 Thln. Wasser und in 3 Thln. absoluten Aethers; leicht löslich in $CHCl_3$. Inaktiv. Versetzt man es mit einem Tropfen koncentrirter Zuckerlösung und giebt dann einen Tropfen Vitriolöl hinzu, so entsteht ein gelbbrauner Fleck, der, auf Zusatz einer Spur Wasser, grün wird (R. SCHNEIDER, *Fr.* 12, 219). Mit Schwefelsäure und Bromwasser entsteht eine violette Färbung (M.). — Reaktion auf Delphinin (Delphinoïdin ?): TATTERSALL, *Fr.* 20, 118.

Salze: MARQUIS. De = $C_{42}H_{68}N_2O_7$. — De.2HCl. — De.2HCl.2AuCl₃. — $De.2HNO_3$. — $De.H_2SO_4$. — Acetat $C_{42}H_{68}N_2O_7.2C_2H_4O_2$.

3. **Delphisin** $C_{27}H_{46}N_2O_4$ (?). *V.* und *D.*: siehe Delphinin (M).. — Krystalle. Zeigt dieselben Farbenreaktionen wie das Delphinoïdin und hat auch annähernd dieselbe Löslichkeit in Alkohol und $CHCl_3$.

4. **Staphisagrin** $C_{22}H_{33}NO_5$. *V.* und *D.* Siehe Delphinin. — Unterscheidet sich von den übrigen Alkaloïden in den Delphiniumsamen durch seine geringe Löslichkeit in Aether (COUERBE; ERDMANN; MARQUIS). — Amorph; löslich in 200 Thln. Wasser und 855 Thln. Aether (M.); in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Inaktiv. Färbt sich, mit Schwefelsäure und Bromwasser, vorübergehend schwach röthlich.

Salze: MARQUIS. St = $C_{22}H_{33}NO_5$. — St.HCl. — $St.HCl.AuCl_3$. — $St.HgJ_2$ (?). — $St.HNO_3$. — $St_2.H_2SO_4$. — Acetat $C_{22}H_{33}NO_5.C_2H_4O_2$.

35. Alkaloïde der **Dita**-Rinde. Die Ditarinde stammt von der auf den Philippinen wachsenden Apocinee Echites scholaris *L.* (Alstonia scholaris *Brown*) und wird als Fiebermittel benutzt (JOBST, HESSE, *A.* 178, 49; HESSE, *A.* 203, 144).

1. **Ditamin** $C_{19}H_{19}NO_2$. *D.* Die durch Ligroïn entfettete Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung abdestillirt, der Rückstand mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung entzieht man das Ditamin durch verdünnte Essigsäure. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol; löst sich sehr leicht in verdünnten Säuren und wird daraus durch NH_3 in Flocken gefällt. — $(C_{19}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Blassgelber, amorpher, flockiger Niederschlag.

2. **Echitamin, Ditaïn** $C_{22}H_{28}N_2O_4 + 4H_2O$ (HESSE; HARNACK, *B.* 11, 2004). *D.* Die alkalisch gemachte Lösung des Ditarindenextraktes, aus welcher durch Aether das Ditamin extrahirt worden ist, wird mit festem Kali versetzt und mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird verdunstet und der Rückstand mit wenig koncentrirter Salzsäure versetzt. Es scheidet sich salzsaures Echitamin aus, das man aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt und mit koncentrirter Kalilauge zerlegt (HESSE). — Dicke, glasglänzende Prismen (aus absolutem Alkohol oder wässrigem Aceton). Verliert im Exsiccator $1H_2O$ und bei 80° noch $2H_2O$. Verliert bei 105° alles Krystallwasser, reagirt aber dann nicht mehr alkalisch. Die entwässerte Base liefert, beim Lösen in HCl, dasselbe Salz, wie die wasserhaltige Base. Ziemlich leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol, äufserst wenig löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und Aether. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, unter Zersetzen bei 206°. Linksdrehend; für die Lösung von $(C_{22}H_{28}N_2O_4.4H_2O.)p = 2$ in Alkohol (von 97%) ist $[\alpha]_D = -28,8°$. Reagirt stark alkalisch; fällt Kupfer- und Bleioxyd aus den Salzen; wird aus der Lösung seiner Salze durch NH_3 nicht gefällt (Unterschied von Ditamin). Beim Versetzen mit Chlornatrium wird Natron frei, indem salzsaures Echitamin ausfällt. Schmeckt sehr bitter. Färbt sich sich mit Vitriolöl intensiv purpurroth. Zersetzt sich, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, unter Bildung eines FEHLING'sche Lösung reducirenden Alkaloïds (HARNACK, *B.* 13, 1648; HESSE, *B.* 13, 1841). — Die Salze krystallisiren meist gut.

Salze: HESSE, *A.* 203, 156. E = $C_{22}H_{28}N_2O_4$. — E.HCl. Glänzende Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in koncentrirter Salzsäure und Kochsalzlösung. — $(E.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $E.HBr + 2H_2O$. Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser. — E.HJ. Prismen; äufserst schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{22}H_{28}N_2O_4.H_2CO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Echitamin absorbirt, in Alkohol oder Aether gelöst, sehr leicht CO_2. Es scheidet sich das Dicarbonat ab, das sich beim Kochen mit Wasser etwas zersetzt. Bei 100—110° verliert es alle Kohlensäure und das Krystallwasser.

— Oxalat $(C_{22}H_{28}N_2O_4)_2.C_2H_2O_4$. Krystallpulver; sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

Oxyechitamin $C_{22}H_{28}N_2O_5$ (?). *B.* Beim Abdampfen einer wässrigen Echitaminlösung an der Luft oder beim Erhitzen der freien Base auf 110—120° (HESSE, *A.* 203, 162). — Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Salzsäure. Löst sich in koncentrirter Salpetersäure mit Purpurfarbe. Das salzsaure Salz bildet bräunliche Tropfen. Das Platindoppelsalz zersetzt sich leicht.

3. **Echitenin** $C_{20}H_{27}NO_4$. *D.* Wird aus dem alkoholischen Extrakt der Ditarinde zugleich mit Echitamin ausgezogen und bleibt beim Fällen des Echitamins mit Salzsäure in Lösung. Man übersättigt die Mutterlauge mit Kali und schüttelt mit $CHCl_3$ aus (HESSE, *A.* 203, 147). — Bräunliche, amorphe Masse. Schmilzt oberhalb 120°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser, fast gar nicht in Ligroïn. Löst sich, frisch gefällt, leicht in $CHCl_3$ und Aether. Reagirt alkalisch. Die Salze sind amorph. — $(C_{20}H_{27}NO_4.HCl)_2.HgCl_2 + 2H_2O$. Blassgelber, pulveriger Niederschlag. — $(C_{20}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag.

36. Emetin. *V.* Ist der wirksame Bestandtheil der Brechwurzel (Radix Ipecacuanhae) von Cephaëlis Ipecacuanha (Brasilien, Neu-Granada) (PELLETIER, MAGENDIE, *A. ch.* [2] 4, 172; GLÉNARD, *A. ch.* [5] 8, 233; LEFORT, *Z.* 1869, 414; LEFORT, F. WÜRTZ, *A. ch.* [5] 12, 277; PODWYSSOTZKI, *Fr.* 19, 481). — *D.* Ipecacuanhapulver wird erst mit Aether und dann mit Ligroïn entfettet und hierauf mit etwas Salzsäure zum dicken Brei angerührt. Man giebt Eisenchlorid (10—13 % vom Gewicht der Ipecacuanha) und überschüssige Soda hinzu, lässt längere Zeit stehen und schüttelt mit Aether aus. Die Aetherlösung wird mit verdünnter Säure geschüttelt, die saure Lösung mit Soda übersättigt und das freie Emetin in kochendem Ligroïn gelöst (PODWYSSOTZKI). Verfahren von KUNZ: *J.* 1887, 2213. — Scheidet sich, beim Verdunsten der Lösung, in Ligroïn, an der Luft, in Krusten ab, aus Alkohol oder Aether in feinen Blättchen. Schmelzp.: 62—65° (P.); 68° (K.). Leicht löslich in kaltem Aether, Alkohol, $CHCl_3$, CS_2; schwer löslich in kaltem Ligroïn und Benzol: löslich in 1000 Thln. kalten Wassers. Sehr bitter. Färbt sich am Lichte rasch gelb. Wirkt stark brechenerregend; giftig.

Quantitative Bestimmung des Emetins: KELLER, *Fr.* 32, 262; KOTTMAYER, *Fr.* 32, 263.

Nach GLÉNARD kommt dem Emetin die Formel $C_{30}H_{44}N_2O_4$ zu, nach LEFORT und WÜRTZ $C_{28}H_{40}N_2O_5$, nach KUNZ $C_{30}H_{40}N_2O_5$. — $C_{30}H_{44}N_2O_4.2HCl$. Krystalle (G.). — $C_{28}H_{40}N_2O_5.2HNO_3$. Krystalle. Löslich in 100 Thln. kalten Wassers (L., W.).

Nach PODWYSSOTZKY sind die Emetinsalze amorph, glasartig und meist leicht löslich in Wasser und Alkohol, nur das Chromat und Nitrat sind schwer löslich.

Methylemetin (KUNZ). — $C_{30}H_{40}N_2O_5.CH_3Cl.HCl.PtCl_4$.

37. Alkaloïd der Stengel und Blätter von **Ephedra vulgaris.** **Pseudoephedrin** $C_{10}H_{15}NO$. *D.* Man versetzt das alkoholische Extrakt der krautigen Theile von Ephedra vulgaris mit Ammoniak und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. Nach dem Abdestilliren des $CHCl_3$ versetzt man den Rückstand mit Salzsäure, krystallisirt das gebildete Hydrochlorid mehrmals aus Aether-Alkohol um und zersetzt es durch Kaliumcarbonat (LADENBURG, OELSCHLÖGEL, *B.* 22, 1823). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 114—115°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Liefert ein Nitrosoderivat. Wird von $KMnO_4$ zu Benzoësäure oxydirt. Liefert mit konc. Salzsäure bei 180° Methylamin. Giftig. Wirkt, innerlich angewandt, mydriatisch. — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. Nadeln (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 176°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Lange Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heifsem Wasser. — $C_{10}H_{15}NO.HBr$. Schmelzpunkt: 174—175°. — $C_{10}H_{15}NO.HJ$. Schmelzp.: 165°.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_{10}H_{14}(NO)NO$. Schmelzp.: 80—82° (LADENBURG, OELSCHLÖGEL).

Dibenzoylpseudoephedrin $C_{24}H_{23}NO_3 = (C_6H_5.CO)_2.C_{10}H_{13}NO$. Nadelbüschel (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 119—120° (LADENBURG, OELSCHLÖGEL).

38. Epiguanin $C_{10}H_{13}N_9O_2$. *V.* Im Harne von Irrsinnigen (KRÜGER, *J. Th.* 24, 679). — Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in Wasser, leicht in heifser Natronlauge (von 33 %). Giebt (mit HNO_3 und Natronlauge) die Xanthinreaktion.

39. Ergotinin $C_{35}H_{40}N_4O_6$. *V.* Im Mutterkorn (TANRET, *A. ch.* [5] 17, 493). — *D.* Man zieht das Mutterkorn mit Alkohol von (95 %) aus, versetzt den alkoholischen Aus-

zug mit Natron bis zur alkalischen Reaktion, destillirt dann allen Alkohol ab und schüttelt den Rückstand mit Aether. Die ätherische Lösung wird durch Schütteln mit Wasser entfärbt, dann mit koncentrirter Citronensäure geschüttelt und der sauren Lösung, durch K_2CO_3 und Aether, das Ergotinin entzogen. Man koncentrirt die ätherische Lösung, lässt das Ergotinin im Dunkeln auskrystallisiren und krystallisirt es aus Alkohol um. Oder man verdampft die ätherische Lösung ganz zur Trockne, löst das freie Ergonitin in der kleinsten Menge kalten Alkohols und giebt das 30—40fache Volumen Aether hinzu. Das krystallisirte Ergonitin wird dann gefällt, während das amorphe gelöst bleibt. — Kleine prismatische Nadeln. Färbt sich rasch am Lichte, namentlich in alkoholischer Lösung. Unlöslich in Wasser; löslich bei 20° in 200 Thln. Alkohol (von 95 %) und in 50—60 Thln. siedendem Alkohol; etwas weniger löslich in Aether. Die Lösungen fluoresciren stark violett. Rechtsdrehend; in alkoholischer Lözung ist α_j = +335°; in saurer Lösung ist das Drehungsvermögen bedeutend geringer. Schwache Base; reagirt nicht alkalisch; die Salze reagiren sauer. Wird aus den Salzen durch Natron gefällt; der Niederschlag löst sich im überschüssigen Natron. Die Salze mit Mineralsäuren sind schwer löslich in Wasser und meist amorph. Uebergiefst man Ergotinin mit etwas Essigäther und lässt Vitriolöl zufliefsen, so entsteht eine gelbrothe Färbung, die bald in violett und blau übergeht (charakteristisch) — Giftig. — $C_{35}H_{40}N_4O_6.HCl$. — $C_{35}H_{40}N_4O_6.HBr$.

Das amorphe Ergotinin findet sich in gröfserer Menge im Mutterkorn wie das krystallisirte. Es ist wahrscheinlich ein Umwandlungsprogukt des krystallisirten. Es gleicht ganz diesem, besitzt nur eine gröfsere Löslichkeit und ein geringeres Drehungsvermögen nach rechts. Es löst sich in jedem Verhältniss in Alkohol.

Bestandtheile des Mutterkorns: DRAGENDORFF, PODWYSSOTZKI, *J.* 1877, 943; DRAGENDORFF, *J.* 1877, 944.

40. Erythrophleïn. *V.* In der Rinde von Erythrophlaeum guineense (GALLOIS, HARDY, *Bl.* 26, 39), welche den Eingeborenen an der Westküste Afrikas zum Vergiften der Pfeile dient. — Nach HARNACK (C. 1897 [1] 301) ist Erythrophleïn $C_{28}H_{43}NO_5$ (?) amorph, unlöslich in Benzol und Ligroïn und wird von konz. HCl in Methylamin und amorphe Erythrophleïnsäure gespalten. Es ist krystallinisch, löslich in Alkohol und Essigäther, wenig in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Giftig. Das salzsaure Salz krystallisirt.

41. Esenbeckin. *V.* In der Rinde von Esenbeckia febrifuga *Martius* (AM ENDE, *J.* 1870, 885). — Krystallisirt in Oktaëdern.

42. Eserin, Physostigmin $C_{15}H_{21}N_3O_2$. *V.* In den Calabarbohnen, den Samen von Physostigma venenosum (JOBT, HESSE, *A.* 129, 115; HESSE, *A.* 139, 82; vgl. VÉE, *J.* 1865, 456). — *D.* Der frisch bereitete alkoholische Extrakt der Calabarbohne wird mit $NaHCO_3$ und Aether behandelt, die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und die filtrirte, saure Flüssigkeit mit $NaHCO_3$ und Aether behandelt (HESSE). — Flache, trimetrische (HÖFINGHOFF, *J.* 1889, 1970) Prismen (aus kalter Benzollösung). Schmelzp.: 105—106° (PETIT, POLONOWSKY, *Bl.* [3] 9, 1008). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$, weniger leicht in kaltem Wasser. Reagirt stark alkalisch. Geschmacklos. Beim Glühen mit Zinkstaub entweicht Methylamin. Oxydirt sich sehr leicht, schon beim Kochen mit Wasser an der Luft. Seine Lösung wird von Chlorkalklösung intensiv roth gefärbt. Auch durch Säuren wird Eserin leicht verändert. Höchst giftig; bewirkt starke Kontraktion der Pupille. Reaktionen des Eserins: EBER, *Fr.* 28, 134; FERREIRA, *Bl.* [3] 9, 753. — $C_{15}H_{21}N_3O_2.HJ.HgJ_2$. Weifser Niederschlag, unlöslich Wasser, leicht löslich in Alkohol und daraus in kleinen Prismen krystallisirend. Schmelzpunkt: 70° — Benzoat $C_{15}H_{21}N_3O_2.C_7H_6O_2$. Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 115—116° (PETIT, POLONOWSKY). Löslich in 4 Thln. Wasser bei 18°. — m-Kresotinat $C_{15}H_{21}N_3O_2.C_8H_8O_3$. Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 156—157° (P., P.). Fast unlöslich in Aether. 100 ccm Wasser lösen bei 15° 1,7 g.

Jodmethylat $C_{15}H_{21}N_3O_2.CH_3J$. Zerfliefsliche Prismen. Schmilzt gegen 100°, unter Zersetzung (PETIT, POLONOWSKY). Unlöslich in Aether. Bei der Destillation mit Kali entsteht Methylamin.

43. Fleischbasen. 1. Xanthokreatinin $C_5H_{10}N_4O$. *V.* Im Fleische (A. GAUTIER, *alcaloïdes dérivés . . . des tissus animaux.* Paris, 1886, p. 47; *Bl.* 48, 16). Im Harne des Löwen (COLASANTI, *G.* 21 [2] 189). — *D.* 30 g zerkleinertes Ochsenfleisch werden 24 Stunden lang mit 60 l Wasser macerirt, denen vorher 15 g Oxalsäure und 60 ccm käufliche Wasserstoffsuperoxydlösung beigemengt wurden. Dann kocht man auf, kolirt, kocht das Filtrat nochmals auf, filtrirt durch Papier und verdunstet das Filtrat im

Vakuum bei 50°. Der Rückstand wird mit Alkohol von 99 % ausgezogen, die alkoholische Lösung im Vakuum verdunstet, der Rückstand wieder mit Alkohol (von 99 %) erwärmt und heifs filtrirt. Man lässt 24 Stunden stehen, filtrirt dann und fällt das Filtrat mit Aether. Der jetzt erhaltene Niederschlag wird für sich einige Zeit aufbewahrt, dann mit Aether angerührt und abgesogen. Es hinterbleiben Krystalle A, die man mit Alkohol von 99 % wäscht und dann mit Alkohol von 93 % auskocht. Hierbei bleiben Krystalle D ungelöst; aus dem alkoholischen Filtrat krystallisirt zunächst Xanthokreatinin und aus der Mutterlauge hiervon die Base $C_{11}H_{24}N_{10}O_5$. Xanthokreatinin findet sich besonders in ermüdeten Muskeln (MONARI, *G.* 17, 367, 385). — Dünne, schwefelgelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol von 99 %. Entwickelt in der Hitze Bratengeruch; bei stärkerem Erhitzen werden NH_3 und Methylamin gebildet. Besitzt eine amphotere Reaktion (auf Lackmus). Verhält sich dem Kreatinin analog. Wird gefällt durch $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $AgNO_3$.

2. **Chrysokreatinin** $C_5H_8N_4O$. *V.* Im Fleische (GAUTIER, *alcaloïdes* . . . p. 49; *Bl.* 48, 18). — *D.* Siehe Xanthokreatinin. Man löst die Krystalle D in heifsem Wasser und erhält aus der Lösung, beim Erkalten, Amphikreatinin und, bei weiterem Einengen der Mutterlauge, Chrysokreatinin. — Orangegelbe Krystalle. Reagirt schwach alkalisch. Wenig löslich in Wasser. Verhält sich wie Kreatinin. Wird durch $ZnCl_2$ und $HgCl_2$ gefällt.

3. **Amphikreatinin** $C_8H_{19}N_7O_4$. *V.* Findet sich in sehr kleiner Menge im Fleische (GAUTIER, *alcaloïdes* . . . p. 50; *Bl.* 48, 19). — *D.* Siehe Chrysokreatinin. — Hellgelbe, schiefe Prismen. Wenig löslich in Wasser. Schwache Base. Verhält sich wie Kreatin.

4. **Pseudoxanthin** $C_4H_5N_5O$. *V.* Im Fleische (GAUTIER, *alcaloïdes* . . . p. 52; *Bl.* 48, 19). — *D.* Die alkoholischen Filtrate von der Darstellung des Xanthokreatinins u. s. w. werden im Vakuum verdunstet, der Rückstand in H_2O gelöst, durch Kupferacetat gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Hellgelbes Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Salzsäure und in verdünnter Natronlauge. Wird durch $HgCl_2$ und $AgNO_3$ gefällt. Giebt, mit Salpetersäure und Kali, dieselbe Reaktion wie Xanthin; verhält sich überhaupt ganz wie Xanthin.

5. **Base** $C_{11}H_{24}N_{10}O_5$. *V.* Im Fleische (GAUTIER, *alcaloïdes* . . . p. 53; *Bl.* 48, 20). — *D.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Xanthokreatinins. — Dünne Tafeln. Schwache Base.

6. **Base** $C_{12}H_{25}N_{11}O_5$. *V.* Im Fleische (GAUTIER, *alcaloïdes* . . . p. 53; *Bl.* 48, 20). — *D.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Chrysokreatinins. — Seideglänzende Tafeln. Schwache Base.

7. **Carnin** $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$. *V.* Im Fleischextrakt (WEIDEL, *A.* 158, 353). In kleiner Menge im Runkelrübensafte (LIPPMANN, *B.* 29, 2650). — *D.* Die Lösung von 1 Thl. Fleischextrakt in 6—7 Thln. warmem Wasser wird durch koncentrirte Barytlösung genau ausgefällt und das Filtrat, nach dem Abkühlen, mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag, welcher fast alles Carnin enthält, wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und die wässrigen Lösungen mit H_2S behandelt. — Krümliche, mikroskopische Krystalle. Bräunt sich bei 230° und verkohlt bei 239° (KRUKENBERG, WAGNER, *J. Th.* 1883, 69). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, unlöslich in Alkohol und Aether. Reagirt neutral. Verändert sich nicht beim Kochen mit Barytwasser. Geht, beim Erhitzen mit Bromwasser oder Salpetersäure, in Sarkin $C_5H_4NO_4$ über. — Reaktionen des Carnins: KRUKENBERG, WAGNER. — Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Carnin mit $NH_3O.HCl$ und dann mit FEHLING'scher Lösung entsteht ein Niederschlag $C_7H_8N_4O_3.Cu_2O$ (BALKE, *J. pr.* [2] 47, 547). — $C_7H_8N_4O_3.HCl$. Nadeln. — $(C_7H_8N_4O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbes Krystallpulver. — $2C_7H_8N_4O_3.AgNO_3$. Flockiger Niederschlag, kaum löslich in Salpetersäure oder Ammoniak. — Carnin giebt mit Bleiessig einen flockigen Niederschlag, der sich in siedendem Wasser völlig löst.

44. Fumarin $C_{21}H_{19}NO_4$. *V.* Im Kraute von Fumaria officinalis (HANNON, *J.* 1852, 550; PREUSS, *Z.* 1866, 414; REICHWALD, *J.* 1889, 2010). In der Rinde, dem Holze von Bocconia frutescens (BATTANDIER, *Bl.* [3] 15, 541). — Schmelzp.: 199° (kor.). 1 Thl. löst sich bei 18,5° in 11,2 Thln. $CHCl_3$; in 78,7 Thln. Benzol; in 822,9 Thln. absol. Aether; in 829 Thln. absol. Alkohol und in 3183 Thln. Wasser (R.). Fast unlöslich in Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelvioletter Farbe. — $(C_{21}H_{19}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Amorph (R.). — $C_{21}H_{19}NO_4.HCl.AuCl_3$ (bei 110°). Brauner, amorpher Niederschlag. — $C_{21}H_{19}NO_4.HJ.HgJ_2$.

45. Gelsemin $C_{22}H_{38}N_2O_4$ oder $C_{24}H_{28}N_2O_4$ (?). *V.* In der Wurzel von Gelsemium sempervirens (WORMLEY, *J.* 1870, 884; SONNENSCHEIN, *B.* 9, 1184). — *D.* Die Wurzel wird mit einem Gemisch aus 3 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether ausgezogen, die Lösung abdestillirt, der Rückstand mit Wasser behandelt und die wässrige Lösung durch Bleiessig gefällt. Das Filtrat wird durch H_2S entbleit, mit Aether ausgeschüttelt und dann mit Kali gefällt. Den Niederschlag löst man in Salzsäure, versetzt die Lösung mit Kali und schüttelt mit Aether aus (SONNENSCHEIN). Darstellung nach GERRARD: *J.* 1883, 1354. — Amorphe, durchsichtige Masse. Krystallisirt schwer aus Alkohol. Schmelzp.: 45° (GERRARD). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$. Reagirt stark alkalisch. Trägt man $K_2Cr_2O_7$ in eine Lösung von Gelsemin in Vitriolöl ein, so tritt an den Berührungsflächen eine kirschrothe, ins Violette schillernde Färbung ein, die bald grün wird. Schmeckt sehr bitter; giftig. — Eigenschaften des Gelsemins: WORMLEY, *J.* 1882, 1173. — Reaktionen und Nachweis von Gelsemin: DRAGENDORFF, *Fr.* 22, 153; RAIMONDI, *Fr.* 26, 743.

Salze: GERRARD. — $C_{24}H_{28}N_2O_4.HCl$. Prismen. — $C_{49}H_{63}N_5O_{14}.2HCl$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (CUSHNY, *B.* 26, 1715). — $(C_{24}H_{28}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Löslich in heißem Wasser. — $C_{24}H_{28}N_2O_4.HCl.2AuCl_3$. — $C_{24}H_{28}N_2O_4HBr$.

THOMSON (*J.* 1887, 2218) ertheilt dem Gelsemin die Formel $C_{54}H_{69}N_4O_{12}$ (!); CUSHNY (*B.* 26, 1715) die Formel $C_{49}H_{63}N_5O_{14}$.

Gelseminin $C_{24}H_{28}N_2O_4$ oder $C_{22}H_{26}N_2O_3$. *V.* In Gelsemium sempervirens (SPIEGEL, *B.* 26, 1055). — Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 120°. Löst sich in NH_3 und Natron. Unlöslich in Wasser. Stark alkalisch. Sehr giftig. Verdünnte HNO_3 erzeugt eine Säure $C_{17}H_{20}N_3O_8$, die bei 350° noch nicht schmilzt. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. — $C_{22}H_{26}N_2O_3.HCl$. Mikroskopische Säulen oder Prismen. Bräunt sich bei 330°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem absol. Alkohol. Löst sich in 125 Thln. siedendem absol. Alkohols. — $C_{42}H_{47}N_3O_{14}.HCl.PtCl_4$. Bräunlichgelb, amorph. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (CUSHNY, *B.* 26, 1726). — $C_{22}H_{26}N_2O_3.HNO_3$. Tetraëder oder Oktaëder. Schmilzt bei 188°, unter Zersetzung. Schwer löslich in heißem Alkohol.

CUSHNY (*B.* 26, 1726) ertheilt dem Gelseminin die Formel $C_{42}H_{47}N_3O_{14}$.

Jodmethylat $C_{24}H_{28}N_2O_4.CH_3J + 2H_2O$ oder $C_{22}H_{26}N_2O_3.CH_3J + 2H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 285° (SPIEGEL, *B.* 26, 1058). Schwer löslich in heißem Alkohol.

46. Alkaloïde in **Glaucium luteum** (PROBST, *A.* 31, 241). 1. **Glaucin.** *V.* Nur in dem Kraute von Glaucium luteum. — *D.* Die Pflanze wird mit Essigsäure zerstossen, der Saft ausgepresst, erwärmt und, nach dem Filtriren, durch Bleinitrat (fumarsaures Blei) gefällt. Das Filtrat entbleit man durch H_2S, fällt das Glaucin durch Tannin und zerlegt den Niederschlag durch Kalk. — Kleine, schuppige Kryställchen (aus Wasser); scheidet sich, aus der ätherischen Lösung, terpentinartig ab. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Bildet krystallisirte Salze.

2. **Glaucopikrin.** *V.* Findet sich, neben Chelerythrin, in der Wurzel von Gl. luteum. — *D.* Der essigsaure Auszug der Wurzel wird mit NH_3 gefällt, das Filtrat mit Essigsäure neutralisirt, durch Eichenrindeabsud gefällt und der Niederschlag durch Kalk zerlegt. — Krystallkörner (aus Aether). Löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Färbt sich, beim Erhitzen mit überschüssigem Vitriolöl, dunkelgrasgrün. — Die Salze krystallisiren.

47. Harmala-Alkaloïde. *V.* In den Samen von Peganum harmala (südrussische Steppen) (FRITZSCHE, *A.* 64, 360). 1. **Harmalin** $C_{13}H_{14}N_2O$. *V.* Findet sich, an Phosphorsäure gebunden, in den Samen (GOEBEL, *A.* 38, 363), und zwar hauptsächlich in den Tegumenten des Samens und fast gar nicht im Kerne (FRITZSCHE). — *D.* Die Samen werden mit essig- oder schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und die Lösung mit festem Kochsalze gesättigt. Die gefällten salzsauren Salze werden in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und dann bei 50—60° partiell mit NH_3 gefällt. Erst schlägt sich Harmin nieder und dann Harmalin. Dieses wird in essigsäurehaltigem Wasser gelöst, wieder mit NaCl gefällt und der Niederschlag durch Kali zerlegt (F.). Man krystallisirt das Harmalin aus Holzgeist um (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* 18, 400). — Kleine Tafeln (aus Holzgeist); schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 238° (F., T.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in kaltem Alkohol oder Aether. Wird, durch Oxydation in Harmin übergeführt; so beim Erhitzen des trockenen Chromates oder

beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Nitrates mit Salzsäure. Mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Nitroharmalin. Wird von Natrium und Alkohol zu Tetrahydroharmin reducirt. Die Salze sind gelb; die Lösung derselben fluorescirt. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht eine Sulfonsäure, deren wässrige Lösung himmelblau fluorescirt. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140° entstehen Harmalol $C_{12}H_{12}N_2O$ (s. u.) und CH_3Cl. — $C_{13}H_{14}N_2O.HCl + 2H_2O$. Lange, feine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in Salzsäure. — $(C_{13}H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{13}H_{14}N_2O.H_2CrO_4$. Orangefarbener Niederschlag, erhalten durch Fällen einer sauren Harmalinlösung mit CrO_3 oder $K_2Cr_2O_7$. Ganz unlöslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{13}H_{14}N_2O.CH_3J$. *B.* Aus Harmalin, CH_3J und Holzgeist (O. Fischer, Täuber, *B.* 18, 405). — Schmelzp.: 260°.

Hydrocyanharmalin $C_{13}H_{14}N_2O.CNH$. *D.* Durch Fällen eines Harmalinsalzes mit KCN (Fritzsche, *A.* 68, 351). — Dünne, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Spaltet sich bei 180° in HCN und Harmalin. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkohol. Verhält sich, gegen Säuren, wie eine Base. — $C_{14}H_{15}N_3O.HCl$. Mikroskopische Rhombenoktaëder.

Nitroharmalin $C_{13}H_{13}N_3O_3 = C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O$. *D.* Man übergiefst die Lösung von 1 Thl. Harmalin in 6—8 Thln. Alkohol (von 80%) mit 2 Thln. Vitriolöl und giefst in die Lösung 2 Thle. mäfsig koncentrirte Salpetersäure. Durch Erwärmen wird der Eintritt der Reaktion befördert; kommt die Flüssigkeit in starkes Kochen, so kühlt man rasch ab, filtrirt das gefällte schwefelsaure Nitroharmalin ab und zerlegt die Lösung dieses Salzes in Wasser durch partiellen Zusatz von Kalilauge; hierbei fallen zunächst Beimengungen aus (Fritzsche, *A.* 68, 355). — Orangegelbe, feine, mikroskopische Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Aether, viel leichter in Alkohol. — $C_{13}H_{13}N_3O_3.HCl$. Feine, gelbe, prismatische Krystalle. — $(C_{13}H_{13}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag; wandelt sich, nach einiger Zeit, in mikroskopische Krystalle um. — Das Disulfit ist in Wasser und besonders in wässriger schwefliger Säure sehr schwer löslich (Trennung des Nitroharmalins von Harmalin und Harmin). — $C_{13}H_{13}N_3O_3.H_2SO_4$. Hellgelbe Krystalle. — $(C_{13}H_{13}N_3O_3)_2.Ag_2O$. Gallertartiger, gelbrother Niederschlag, erhalten durch Fällen von Nitroharmalinnitrat mit ammoniakalischer Silberlösung (Fritzsche, *A.* 72, 306).

Hydrocyannitroharmalin $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O.HCN$. *D.* Man versetzt eine koncentrirte Lösung von Nitroharmalinacetat mit koncentrirter Blausäure (Fritzsche, *A.* 72, 307). — Feine, gelbe Nadeln. — Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in seine Bestandtheile.

Harmalol $C_{12}H_{12}N_2O + 3H_2O$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei dreistündigem Erhitzen auf 150° von 3 g Harmalin mit 100 ccm konc. Salzsäure (O. Fischer, *B.* 22, 638). — Rothe Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt, aus verd. Alkohol, mit $3H_2O$. Löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$ und Aceton, wenig in Benzol. Oxydirt sich leicht — $C_{12}H_{12}N_2O.HCl$. Krystalle. — $(C_{12}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$.

Acetylderivat $C_{14}H_{16}N_2O_3$. Gelbe Warzen (O. Fischer).

2. **Harmin** $C_{13}H_{12}N_2O$. *V.* Findet sich in den Peganumsamen in kleinerer Menge als Harmalin (Fritzsche, *A.* 64, 365). — *B.* Bei der Oxydation von Harmalin (Fritzsche). — *D.* Man erhitzt in einem Kolben von 1,5—2 l Inhalt 10 g Harmalin mit 100 g Alkohol und 100 g rauchender Salzsäure bis zum beginnenden Sieden und fügt, nach Entfernen der Flamme, allmählich 5—6 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,425) hinzu (O. Fischer, *B.* 22, 640). Nach 24 Stunden saugt man das ausgeschiedene Hydrochlorid ab und zerlegt es durch Ammoniak. — Vierseitige, monokline Prismen (aus Alkohol) (Schabus, *J.* 1854, 525). Schmilzt, unter Schwärzung, bei 256—257° (O. Fischer, Täuber, *B.* 18, 400). Kaum löslich in Wasser; in Alkohol schwerer löslich als Hamalin; etwas löslich in Aether. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140° entstehen CH_3Cl und Harmol $C_{12}H_{10}N_2O$. Mit CrO_3 (und Schwefelsäure) wird Harminsäure $C_{10}H_8N_2O_4$ gebildet. Wird von Natrium und Alkohol zu Tetrahydroharmin reducirt. Brom erzeugt ein Tetrabromid. — Die Salze sind farblos; ihre verdünnten, wässrigen Lösungen fluoresciren indigoblau. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl + 2H_2O$. Farblose Krystalle; löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in verdünnter Salzsäure. — $(C_{13}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Flockiger Niederschlag; wird beim Erhitzen der Flüssigkeit krystallinisch. — $(C_{13}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). — $C_{13}H_{12}N_2O.H_2SO_4$. Krystalle. — $C_{13}H_{12}N_2O.H_2CrO_4$. Oeliger Niederschlag, der bald krystallinisch erstarrt. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, starkem Alkohol. — Dioxalat $C_{13}H_{12}N_2O.C_2H_2O_4 + H_2O$. Feine Krystalle.

Jodmethylat $C_{13}H_{12}N_2O.CH_3J$. *B.* Bei zweistündigem Kochen von Harmin mit CH_3J und Holzgeist (O. Fischer, Täuber, *B.* 18, 402). — Lange Nadeln. Färbt sich bei 282° dunkel und schmilzt bei 298°.

Dichlorharmin $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O$. *D.* Man versetzt eine 10—15% starke Salzsäure enthaltende, sehr verdünnte Lösung von salzsaurem Harmin allmählich mit $KClO_3$, bis die Lösung rein gelb geworden ist. Das ausgeschiedene salzsaure Dichlorharmin krystallisirt man aus Alkohol um und zerlegt es mit Natron (FRITZSCHE, *J.* 1862, 377). — Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Natron; löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Die Salze sind in überschüssiger Säure sehr schwer löslich; die neutralen Salze geben an Wasser einen Theil ihrer Säure ab. — $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O.HCl + 2H_2O$. Haar- oder nadelförmige Krystalle, unlöslich in Kochsalzlösung. — $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O.J_2$ (?). Schmutzig grünblaue Nadeln. — $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O.HNO_3$. In Wasser schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Nitroharmin $C_{13}H_{11}N_3O_3 = C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O$. *B.* Bis jetzt nicht aus Harmin dargestellt. Entsteht beim Eingiefsen einer Lösung von 1 Thl. Harmalin in 2 Thln. Wasser und der erforderlichen Menge Essigsäure in 12 Thle. kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Man kocht kurze Zeit, kühlt dann ab, übersättigt mit Aetzkali und löst das gefällte Nitroharmin in heifsem Wasser, unter Zusatz von HCl. Die Lösung wird mit koncentrirter Salzsäure gefällt, das erhaltene salzsaure Salz durch NH_3 zerlegt und das freie Nitroharmin in heifsem, starkem Alkohol gelöst (FRITZSCHE, *A.* 88, 329). — Schwefelgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Aether, leicht in kochendem Alkohol. — $C_{13}H_{11}N_3O_3.HCl + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $C_{13}H_{11}N_3O_3.J_2$. Gelbbraune, mikroskopische Nadeln. In kaltem Wasser, Alkohol oder Aether fast unlöslich.

Chlornitroharmin $C_{13}H_{10}ClN_3O_3 + 2H_2O = C_{13}H_{10}Cl(NO_2)N_2O + 2H_2O$. *D.* Man versetzt die Lösung eines Nitroharminsalzes mit überschüssigem Chlorwasser und fällt die Lösung mit NH_3 (FRITZSCHE, *A.* 92, 330). Entsteht auch beim Eintragen einer Harmalinsalzlösung in ein Gemisch aus 12 Thln. kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) und 2 Thln. koncentrirtester Salzsäure. — Wird aus den heifsen Lösungen seiner Salze in feinen, mikroskopischen Nadeln gefällt. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Aether. — $C_{13}H_{10}ClN_3O_3.HCl$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser; wird durch viel Salzsäure als eine Gallerte gefällt, die aus verfilzten, haarförmigen Krystallen besteht. — $(C_{13}H_{10}ClN_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, feine Prismen (aus Alkohol). — $C_{13}H_{10}ClN_3O_3.J_2$. Feine Nadeln; löslich in Alkohol.

Bromnitroharmin $C_{13}H_{10}BrN_3O_3 = C_{13}H_{10}Br(NO_2)N_2O$. *D.* Durch Eintragen von sehr verdünntem Bromwasser in eine sehr verdünnte Nitroharminsalzlösung (FRITZSCHE). — Krystallinische Masse (aus Alkohol).

Tetrahydroharmin $C_{13}H_{16}N_2O$. *B.* Bei der Reduktion von Harmin oder Harmalin, in alkoholischer Lösung, mit Natrium oder aus Harmalin mit Zinkstaub und Salzsäure (O. FISCHER, *B.* 22, 637). — Spiefse (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 199°. Die Lösungen zeigen schwach grüne Fluorescenz, die durch Zusatz von $FeCl_3$ oder $AgNO_3$ verstärkt wird.

Nitrosotetrahydroharmin $C_{13}H_{15}N_3O_2 = C_{13}H_{15}(NO)N_2O$. Hellgelb (O. FISCHER).

Harmintetrabromid $C_{13}H_{12}Br_4N_2O$. *B.* Aus Harmin, gelöst in verd. Schwefelsäure, und überschüssigem Bromwasser (O. FISCHER, *B.* 22, 638). — Flockiger, rothgelber Niederschlag. Verliert, beim Kochen mit Alkohol, alles Brom.

Harmol $C_{12}H_{10}N_2O$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen von 1 Thl. Harmin mit 6 Thln. rauchender Salzsäure auf 140° (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* 18, 402). $C_{13}H_{12}N_2O + HCl = C_{12}H_{10}N_2O + CH_3Cl$. Man verdunstet das Produkt, zerlegt den Rückstand mit Soda und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 321°. Kaum löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, ziemlich leicht in wässrigem Alkohol. Die Lösung in Säuren fluorescirt violett. Wird aus der Lösung in Natron durch CO_2 gefällt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Harmolsäure $C_{12}H_{10}N_2O_5$.

Harmolsäure $C_{12}H_{10}N_2O_5$. *B.* Bei ½stündigem Schmelzen von (2 g) Harmol mit (8 g) KOH (O. FISCHER, *B.* 22, 642). — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 246—247°. Liefert, bei der Destillation im luftverdünnten Raum, den Körper $C_{11}H_{10}N_2O$.

Körper $C_{11}H_{10}N_2O$. *B.* Bei der Destillation von Harmolsäure im luftverdünnten Raum (O. FISCHER, *B.* 22, 643). — Sublimirt in kleinen Nadeln. Kaum löslich in Aether. Wird aus der Lösung in verd. Natronlauge durch CO_2 abgeschieden. Die alkoholische und die schwefelsaure Lösung fluoresciren violett. — $(C_{11}H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. Prismen (aus heifsem Wasser). Zersetzt sich bei 180°.

Harminsäure $C_{10}H_8N_2O_4 = C_8H_6N_2(CO_2H)_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen innerhalb 2 Stunden der Lösung von 9 g CrO_3 (in 40 g H_2O) in eine siedende Lösung

von 2 g Harmin in 20 g Eisessig (O. Fischer, Täuber, *B.* 18, 403; Fischer, *B.* 22, 639). Man lässt einige Tage kalt stehen und behandelt dann den gebildeten Niederschlag mit verdünnter Natronlauge. Die alkalische Lösung wird durch H_2SO_4 gefällt. Entsteht auch aus 4 g Harmalin, gelöst in 20 g Eisessig, mit 25 g CrO_3 (gelöst in 80 g Wasser) (O. Fischer). — Seideglänzende Nädelchen. Färbt sich bei 300° dunkel und schmilzt bei 345°, dabei in CO_2 und Apoharmin zerfallend. Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Apoharmin $C_8H_8N_2$. *B.* Beim Schmelzen von Harminsäure (O. Fischer, Täuber, *B.* 18, 403). $C_{10}H_8N_2O_4 = C_8H_8N_2 + 2CO_2$. — *D.* Durch Destillation von je (0,5 g) Harminsäure im luftverdünnten Raum (O. Fischer, *B.* 22, 640). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 183°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in $CHCl_3$ und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Liefert, mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Dihydroapoharmin. — $(C_8H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nädelchen (aus heißem Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser. — $C_8H_8N_2.HCl.AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 250°. — $C_8H_8N_2.HJ + H_2O$. Nadeln (aus verd. Holzgeist). Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen.

Tetrabromid $C_8H_8Br_4N_2$. *B.* Aus Apoharmin, gelöst in verd. Schwefelsäure, und überschüssigem Bromwasser (O. Fischer, *B.* 22, 641). — Citronengelber Niederschlag.

Dihydroapoharmin $C_8H_{10}N_2$. *B.* Beim Erhitzen auf 155—165° von (1 g) Apoharmin mit (10 g) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,75) und (1 g) amorphem Phosphor (O. Fischer). — Glänzende Tafeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 48—49°; Siedep.: 262°. Die salzsaure Lösung färbt einen Fichtenspahn tief orange. Die verd. Lösung des Sulfats fluorescirt violett. — $C_8H_{10}N_2.HCl$. Feine Nadeln (aus Alkohol + Salzsäure). — $C_8H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen. — $C_8H_{10}N_2.HCl.AuCl_3$. Rothbraune, schwer lösliche Nadeln. Schmilzt, unter Schäumen, bei 149°. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen.

Nitrosodihydroapoharmin $C_8H_9N_3O = C_8H_9(NO)N_2$. *B.* Aus Dihydroapoharmin mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (O. Fischer, *B.* 22, 642). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 134—135°. Sublimirt schon bei 100°.

48. Alkaloïd aus **Hefe** $C_{18}H_{20}N_4$. *B.* Bei der Alkoholgährung des Rohrzuckers durch Presshefe (Oser, *Z.* 1868, 572). Nach beendeter Gährung verdampft man die filtrirte Flüssigkeit zum Syrup, säuert mit HCl an und fällt mit metawolframsaurem Natrium. Der Niederschlag wird durch Baryt zerlegt, das freie Alkaloïd an HCl gebunden und durch $AuCl_3$ gefällt. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Säuren. — Das Golddoppelsalz ist ein gelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird und sich sehr schwer in kaltem Wasser löst.

49. Alkaloïd im **Hopfen**. *D.* Durch Destillation des wässrigen Hopfenextraktes mit MgO, Neutralisiren des Destillates mit HCl und Behandeln der salzsauren Salze mit Alkohol. Das in Lösung gegangene Salz wird durch Kali und Aether zerlegt und die ätherische Lösung an der Luft verdunstet (Griessmayer, *J.* 1874, 903). — Reagirt alkalisch. Riecht nach Coniin. Schmeckt nicht bitter.

Aus Bierextrakt isolirte Lermer (*J.* 1867, 746), durch Fällen mit Phosphormolybdänsäure, ein amorphes, nicht flüchtiges Alkaloïd von bitterem Geschmack und schwach alkalischer Reaktion.

50. Hymenodictin $C_{23}H_{40}N_2$. *V.* In der Rinde von Hymenodictyon excelsum (Naylor, *J.* 1883, 1414; 1884, 1397). — Krystallinisch. — $C_{23}H_{40}N_2.2HCl$. Amorph. — $C_{23}H_{40}N_2.2HCl.PtCl_4$. Amorph. — $C_{23}H_{40}N_2.2C_2H_5J$. Lange Nadeln.

51. Imperialin $C_{35}H_{60}NO_4$ (?). *V.* In den Zwiebeln der Kaiserkrone (Fritillaria imperialis) (Fragner, *B.* 21, 3284). — *D.* Die zerstoßenen Zwiebeln werden mit Kalk zerrieben, das Gemenge auf dem Wasserbade völlig eingetrocknet und der Rückstand mit $CHCl_3$ ausgekocht. Die Chloroformlösung schüttelt man mit wässriger Weinsäure, fällt die saure Lösung durch Soda und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Kurze Nadeln. Wird bei 248° braun und schmilzt bei 254°. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in $CHCl_3$. Linksdrehend; für die Lösung von 5,262 g in 100 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = -35,40°$. Schmeckt sehr bitter. — $C_{35}H_{60}NO_4.HCl$. Große Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{35}H_{60}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbroth. — $C_{35}H_{60}NO_4.HCl.AuCl_3$. Gelb.

52. Alkaloïde in der Wurzel von **Isopyrum thalictroïdes** (Hartsen, *J.* 1872, 763).

1. **Isopyrin.** *D.* Das wässrige Extrakt der Wurzel wird zum Syrup eingedampft, mit NH_3 gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, welcher Isopyrin aufnimmt. — Weifsgelbes Pulver. Schmeckt bitter. Das salzsaure Salz ist amorph.

2. **Pseudoisopyrin.** *D.* Die mit Wasser erschöpfte Wurzel wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet, dann mit NH_3 gefällt und dem Niederschlage, durch Aether, das Alkaloïd entzogen. — Nadeln. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes wird durch NH_4Cl gefällt (Unterschied von Isopyrin).

53. Koffearin $C_{14}H_{16}N_2O_4$. *V.* In den Kaffeebohnen (Paladino, *G.* 25 [1] 105). — *D.* Man kocht die zerkleinerten Kaffeebohnen wiederholt mit Wasser, unter Zusatz von wenig Kalkmilch, aus, fällt die vereinten Lösungen durch basisches Bleiacetat und entfernt aus der abfiltrirten Lösung das Blei durch H_2SO_4. Man engt ein, entfernt, durch $CHCl_3$, alles Kaffeïn und verjagt die vorhandene Essigsäure durch mehrfaches Abdampfen mit verd. H_2SO_4. Durch Jodwismuthjodkalium schlägt man das Koffearin nieder. — Feine, zerfliefsliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 140° unter starker Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol. Reagirt schwach alkalisch. — $C_{14}H_{16}N_2O_4.HCl + H_2O$. Nädelchen. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. — $C_{14}H_{16}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$. Orangerothe Prismen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

54. Alkaloïde des **Leberthrans.** Der rothe (nicht der weifse) Leberthran enthält 0,038—0,048% Alkaloïde, von denen Morrhuin und Morrhuinsäure, die (physiologisch) wirksamsten sind (Gautier, Mourgues, *Bl.* [3] 2, 213). Man schüttelt den Thran, in grofsen, mit CO_2 gefüllten Flaschen, mit dem gleichen Volumen Alkohol von 35%, der im Liter 3 g Oxalsäure gelöst enthält, versetzt die abgehobene, alkoholische Lösung mit Kalkmilch, bis zur sehr schwach sauren Reaktion, filtrirt und engt das Filtrat, im Vakuum bei 40°, auf $^1/_{20}$ des Volumens ein. Man neutralisirt nun genau mit Kalk, verdampft im Vakuum zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol von 83%. Der alkoholische Auszug wird im Vakuum verdunstet, der Rückstand mit Kali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man fällt die ätherische Lösung mit gepulverter Oxalsäure, löst die Oxalate in Wasser und fällt die Alkaloïde durch Kali. Im Kali gelöst bleiben: H_2SO_4, H_3PO_4, Glycerinphosphorsäure (von der Zerlegung der Lecithine herrührend), Ameisensäure, Buttersäure und Morrhuinsäure. Die gefällten öligen Basen fraktionnirt man, wobei zunächst überdestilliren: Normal-Butylamin (Siedep.: 86°), Isoamylamin (Siedep.: 98°; spec. Gew. = 0,797 bei 0°; sehr giftig) und Hexylamin. Den oberhalb 120° siedenden Antheil fraktionnirt man im Vakuum, wobei Dihydrolutidin übergeht, zurück bleiben Asellin und Morrhuin, die man durch $PtCl_4$ trennt. Dieses fällt nur das Asellin aus.

1. **Asellin** $C_{25}H_{32}N_4$ (G., M., *Bl.* [3] 2, 226). Amorphe Flocken. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Schwache Base. — $C_{25}H_{32}N_4.2HCl.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

2. **Morrhuin** $C_{19}H_{27}N_3$ (G., M., *Bl.* [3] 2, 229). Dickes, gelbliches Oel. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Starke Base. — $C_{19}H_{27}N_3.2HCl.PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser.

3. **Morrhuinsäure** $C_9H_{13}NO_3 = CO_2H.C_3H_6.C\left\langle\begin{matrix}C(OH).CH\\NH.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH$. (G., M., *Bl.* [3] 2, 232). *V.* Findet sich im Leberthran in lecithinartigen Verbindungen. — *D.* Man schüttelt Leberthran mit Salzsäure (4 Vol. konz. HCl, 100 Vol. Wasser, 20 Vol. Alkohol von 40%), neutralisirt die abfiltrirte saure Lösung mit Soda, verdunstet im Vakuum bei 45° und zerlegt den Rückstand durch verd. HCl. Man neutralisirt die abfiltrirte Säure mit Kali und fällt durch Bleizucker das Bleisalz. — Schmutziggelbe Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Aether, leicht in Alkohol. Löst sich in starker Salzsäure und wird daraus durch Wasser gefällt. — $Ag_2.C_9H_{11}NO_3$. Sehr unbeständiger Niederschlag.

4. **Dihydrolutidin** $C_7H_{11}N = (CH_3)_2.C_5H_4.NH$ (G., M., *Bl.* [3] 2, 223). Flüssig. Siedep.: 199° (kor.) bei 770 mm. Leicht löslich in Wasser. Wird von $KMnO_4$ zu Methylpyridincarbonsäure oxydirt. — Starke Base. Giftig.

55. Alkaloïde in den **Leichen (Ptomaïne).** Selmi (*J.* 1873, 898) isolirte aus den Eingeweiden von Leichen ein Alkaloïd, das stark reducirende Eigenschaften besafs (vgl.

Schwanert, *J.* 1874, 877; Rörsch, Fassbender, *J.* 1874, 877). Nach Dupré und Bence Jones (*J.* 1866, 753; 1874, 877) findet sich das Alkaloïd, während des Lebens, in der Linse des menschlichen Auges. Es ist ausgezeichnet durch die blaue Fluorescenz saurer Lösungen, namentlich in Schwefelsäure. Später fand Selmi (*B.* 11, 808, 1838), dass mehrere Alkaloïde in den Leichen vorkommen. Reaktionen der Leichenalkaloïde: Selmi, *Fr.* 18, 506; *J.* 1879, 831.

L. Liebermann (*B.* 9, 151) erhielt aus einer Leiche ein flüssiges Alkaloïd, das sich ganz wie Coniin verhielt, aber nicht flüchtig und nicht giftig war (vgl. Gelder, *J.* 1879, 831).

Fäulnissbasen (Litteratur: Guareschi, Mosso, *Les ptomaïnes*, Turin 1883. Brieger, *Ueber Ptomaïne*, Berlin 1885. A. Gautier, *Sur les alcaloïdes derivés de la destruction des tissus des animaux. Bull. de l'acad. de médecine*, Paris 1886. A. Gautier (s. dessen *traité de chimie appl. à la physiologie* 1, 523) beobachtete (1872), dass beim Faulen von Fibrin Alkaloïde entstehen.

Nach Selmi (*J.* 1879, 832) entstehen bei der freiwilligen Verwesung von Eiweifs, bei Luftabschluss, zwei Alkaloïde, die ganz den Leichenalkaloïden gleichen. Eins von ihnen ist flüchtig und nicht giftig, das andere ist nicht flüchtig und giftig. Beide geben mit HCl krystallisirte Verbindungen. Eigenschaften der bei der Fäulniss von Eieralbumin gebildeten Alkaloïde: Selmi, *J.* 1880, 1035. Gautier und Etard (s. Gautier, *sur les alcaloïdes* . . .; *C. r.* 94, 1600) erhielten bei der Fäulniss von Fischfleisch (Makrele) und von Pferdefleisch: Hydrocollidin $C_8H_{13}N$, Parvolin $C_9H_{13}N$ und eine Base $C_{17}H_{38}N_4$. Eine Base $C_8H_{11}N$ ist bei der Fäulniss von Leim beobachtet worden (s. Basen $C_nH_{2n-5}N$). Eine giftige Base findet sich auch im Pepton (Brieger, *H.* 7, 277). Bei der Fäulniss von Albuminaten entstehen in den ersten 5—6 Tagen giftige Basen, die aber bei weiterer Fäulniss zerstört werden. So erhielt Brieger (*B.* 16, 1187) aus Fleisch (nicht aber aus Eiweifs, Fibrin oder Kreatin) zwei Basen $C_5H_{14}N_2$ und $C_5H_{11}N$, von welchen indessen blos die letztere giftig war. Nach E. und H. Salkowski (*B.* 16, 1191) wird bei der Fäulniss von Fleisch und Fibrin die nicht giftige Base $C_5H_{11}NO_2$ gebildet. Nach Guareschi und Mosso (*J. pr.* [2] 27, 429) bildet sich, beim Faulen von Fibrin, die flüssige Base $C_{10}H_{15}N$, deren Platinsalz ein fleischfarbener, unlöslicher Niederschlag ist.

In den Ptomaïnen fand Pouchet (*Bl.* 42, 297) folgende Basen: $C_3H_5NO_2$, $C_7H_{12}N_4O_2$ (?), $C_7H_{18}N_2O_6$ und $C_5H_{12}N_2O_4$. Marino (*G.* 13, 441) fand in den Ptomaïnen Neurin, dessen Reaktionen und Giftigkeit übereinstimmen mit dem nicht flüchtigen Ptomaïn von Selmi. Er hält die Ptomaïne für Zersetzungsprodukte des Lecithins. Isolirung und Verhalten der Ptomaïne: Soldaini, *G.* 13, 325; Gräbner, *Fr.* 22, 478; Maas, *J. Th.* 1883, 90; Pouchet, *J. Th.* 1883, 91.

In verschimmeltem Maismehl fanden Brugnatelli und Zenoni (*B.* 9, 1437) ein amorphes, in Wasser unlösliches, giftiges(?) Alkaloïd. Es gab mit Schwefelsäure und Oxydationsmitteln dieselbe blauviolette Färbung wie Strychnin.

Bei der Fäulniss von Fischen (Seedorsch, Barsch, Häring) sind isolirt worden: Cadaverin, Putrescin (s. Bd. I, S. 1156) und Gadinin (Brieger, *Ueber Ptomaïne I u. II*, Berlin 1885; *III*, Berlin 1886). Aus faulenden Polypen isolirte Oechsner die Base $C_8H_{11}N$ (s. Basen $C_nH_{2n-5}N$).

Gadinin $C_7H_{18}NO_2$. *B.* Bei der Fäulniss von Leichen (Brieger) und von Häringen(?) (Bocklisch, *B.* 18, 1927). — Nicht giftig.

Mydin $C_8H_{11}NO$. *B.* Beim Faulen von Leichen (Brieger, *Ptomaïne III*, 25). Entsteht, neben Neuridin, bei der Einwirkung des Typhusbacillus auf peptonisirtes Bluteiweifs (Brieger, *J.* 1889, 2029). — Riecht ammoniakalisch. Wirkt sehr reducirend: scheidet aus $AuCl_3$ sofort Gold aus. Nicht giftig. — Pikrat $C_8H_{11}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Breite Prismen. Schmelzp.: 195°.

Base $C_7H_{17}NO_2$. *B.* Findet sich in 4 Monate altem, faulem Pferdefleisch (Brieger, *Ptomaïne III*, 27). — Reagirt schwach sauer. Giftig. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Bildet kein Platindoppelsalz. — $C_7H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$. Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in Wasser.

Typhotoxin $C_7H_{17}NO_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Typhus-Bacillen auf Fleisch (Brieger, *Ptomaïne III*, 86). — Starke Base. Giftig. — $C_7H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$. Prismen. Schmelzp.: 176°.

Mydatoxin $C_6H_{13}NO_2$. *B.* Beim Faulen von Leichen und von Pferdefleisch (Brieger, *Ptomaïne III*, 32). — Stark alkalisch. Giftig. — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schmelzp.: 193°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Tetanin $C_{13}H_{30}N_2O_4$. *B.* Beim Behandeln von Rindfleisch mit Tetanus-Bakterien (Brieger, *Ptomaïne III*, 92). In menschlichen, gefaulten Kadavern (Br., *B.* 19, 3120). — Starke Base. Sehr giftig. — $C_{13}H_{30}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$. Blättchen.

Base $C_{14}H_{20}N_2O_4$. *B.* Entsteht, neben einer Base $C_{10}H_{13}N$, beim Faulen von Fibrin (GUARESCHI, *G.* 17, 509). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 248—250°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Chloroform.

Identisch mit Tyroleucin(?).

Ptomaïne bei Infektionskrankheiten: GRIFFITHS, *J. Th.* 1892, 544—547.

Erysipelin $C_{11}H_{13}NO_3$. *V.* Im Harn bei Rothlauf (Erysipelas) (GRIFFITHS, *Bl.* [3] 7, 250). — Rhombische Tafeln. Wird durch $HgCl_2$, $ZnCl_2$ und Pikrinsäure gefällt. Giftig. — $(C_{11}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Prismatische Nadeln.

Pleuricin $C_5H_5N_2O_2$ (?). *V.* Im Harn von Pleuritiskranken (GRIFFITHS, *J. Th.* 24, 683). — Tafeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. Giftig.

GRIFFITHS (*J. Th.* 24, 683) fand im Harn von Influenzakranken ein krystallisirtes **Ptomaïn** $C_9H_9NO_4$ und im Harn, bei Carcinom, ein krystallisirtes **Ptomaïn** $C_8H_5NO_3$.

56. Lobelin. *V.* An Lobeliasäure gebunden in den Blättern von Lobelia inflata (LEWIS, *J.* 1878, 957). — *D.* Die Blätter werden mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, die Lösung koncentrirt, mit Magnesia versetzt und mit Fuselöl ausgeschüttelt. — Gelbliche Substanz von Honigkonsistenz. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Ligroïn. Verharzt an der Luft. Wird durch Alkalien leicht zersetzt. Liefert, bei andauerndem Kochen mit Alkalien oder Säuren, Zucker. Bildet krystallisirte Salze.

57. Alkaloïde in der **Loturrinde.** Die Rinde stammt von der in Indien einheimischen Symplocos racemosa (HESSE, *B.* 11, 1542).

1. **Loturin.** *D.* Die Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung abdestillirt, der Rückstand mit Soda und Aether behandelt, die ätherische Lösung mit verdünnter Essigsäure geschüttelt und dann die Alkaloïde aus der Essigsäure durch Soda und Aether ausgezogen. Die freien Alkaloïde werden in Essigsäure gelöst und die mit NH_3 neutralisirte Lösung durch Rhodankalium gefällt. Hierdurch werden nur Loturin und Colloturin gefällt; den Niederschlag zerlegt man durch Soda und Aether und krystallisirt die freien Alkaloïde aus verdünntem, heifsem Alkohol um. Man lässt die erhaltenen Krystalle an der Luft liegen und sucht die glänzenden Krystalle des Colloturins mechanisch aus, während das Loturin rasch verwittert. Ausbeute: 0,24% vom Gewicht der Rinde. — Glänzende Prismen (aus Alkohol oder Aether), die an der Luft rasch undurchsichtig werden. Schmelzp.: 234°. Sublimirt in Prismen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Aceton, $CHCl_3$ und starkem Alkohol. Die Lösungen in verdünnten Mineralsäuren fluoresciren stärker blauviolett als Chininlösungen. Die Salze krystallisiren meist gut.

2. **Colloturin.** Ist zu 0,02% in der Rinde enthalten. — Lange, glänzende Prismen (aus Alkohol). Sublimirbar. Die Lösungen in verd. Salz- oder Schwefelsäure fluoresciren blauviolett.

3. **Loturidin.** Ist zu 0,06% in der Rinde enthalten. — Es bleibt gelöst, wenn die essigsaure Lösung der Alkaloïde durch Rhodankalium gefällt wird. Man giebt zu diesem Filtrate NH_3 und schüttelt mit Aether. — Gelbbraune, zähe Masse. Bildet amorphe Salze. Die Lösungen in verdünnten Mineralsäuren fluoresciren stark blauviolett.

58. Loxopterygin $C_{26}H_{34}N_2O_2$ (?). *V.* Findet sich, neben einem anderen Alkaloïd, in der rothen Quebrachorinde (von Loxopterygium Lorentzii *Grieseb.*, argentinische Republik) (HESSE, *A.* 211, 277). — *D.* Man zieht die Rinde mit Alkohol aus, verdunstet den Auszug und behandelt den Rückstand mit Natronlauge und Aether. Die in den Aether übergegangenen Alkaloïde werden in Essigsäure gelöst und durch Rhodankalium das eine Alkaloïd ausgefällt. Aus dem Filtrate hiervon fällt man durch NH_3 Loxopterygin. — Amorphe Flocken. Schmelzp.: 81°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Aceton. Die Lösung in Vitriolöl wird auf Zusatz von wenig $K_2Cr_2O_7$ violett. Die Lösung in $ClHO_4$ wird beim Erwärmen braunroth. Schmeckt intensiv bitter. Reagirt stark alkalisch.

59. Lupanin $C_{15}H_{24}N_2O$. *V.* Im Samen der blauen Lupine (Lupinus angustifolius) (M. HAGEN, *A.* 230, 367; SIEBERT, *Privatmitth.*). — *D.* Die mit möglichst wenig Wasser eingequellten Samen werden wiederholt mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahirt, die alkoholischen Auszüge abdestillirt und der Rückstand im Wasserbade verdunstet. Man übersättigt den Rückstand mit KOH und schüttelt ihn wiederholt mit Ligroïn. Die Ligroïnlösung schüttelt man mit Salzsäure, verdunstet den salzsauren Auszug im Wasserbade,

versetzt den Rückstand mit Kali und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet. — Hellgelber Syrup, der bei -16^0 flüssig bleibt. Fluorescirt grün. Schmeckt intensiv bitter. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Nicht flüchtig. Wird von konc. HCl bei 200° nicht angegriffen; auch nicht durch Kochen mit Kalilauge. Beim Glühen mit Natronkalk entweichen NH_3 und eine Base C_8H_7N (?). Bei der Oxydation, durch $KMnO_4$, in saurer Lösung, entsteht ein bei 147° schmelzender Körper $C_{15}H_{20}N_2O_3$, der sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$ löst und krystallisirt. Starke Base. — $C_{15}H_{24}N_2O.HCl + H_2O$. Das bei 90° entwässerte Salz schmilzt bei 127°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{15}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 4H_2O$. Rothe Warzen oder hellgelbe, orangerothe, dunkelrothe Krusten. Scheidet sich erst aus sehr koncentrirter Lösung aus, ist aber, einmal ausgeschieden, schwer löslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol. Das bei 100° entwässerte Salz schmilzt bei 230—231° (S.). — $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$. Kanariengelber, amorpher Niederschlag, der sich beim Erhitzen löst und dann in goldgelben, seideglänzenden Nadeln auskrystallisirt. Schmelzp.: 198—199° (S.). Fast unlöslich in Wasser und absolutem Alkohol. — $C_{15}H_{24}N_2O.HBr + 2H_2O$. Tafeln. Schmelzp.: 111° (S.). — $C_{15}H_{24}N_2O.HJ + 2H_2O$. Hellgelbe Krystalle (aus heifsem Wasser). Das entwässerte Salz schmilzt bei 184°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. — $C_{15}H_{24}N_2O.HSCN + \frac{1}{2}H_2O$. Gelblichweifse Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol.

Jodmethylat $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3J$. *B.* Aus Lupanin und CH_3J bei 110—120° (HAGEN, *A.* 230, 379; SIEBERT, *Privatmitth.*). — Krystalle. Schmilzt bei 248—249°, unter Zersetzung. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Kali, unverändert gefällt. — Die aus dem Jodid, durch Ag_2O abgeschiedene, freie Base ist ein Syrup. — $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3Cl + 2H_2O$. Aeufserst zerfliefsliche Krystalle. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in Aether. — $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3Cl.HCl.PtCl_4 + H_2O$. Tiefrothe Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3Cl + 1\frac{1}{2}AuCl_3$. Citronengelbe, seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether und $CHCl_3$.

Das flüssige Lupanin krystallisirt, beim Stehen, im Vakuum, über H_2SO_4 (SOLDAINI, *G.* 23 [1] 149). Es ist sehr zerfliefslich und rechtsdrehend. Beim Kochen des Perbromids mit Alkohol (von 96%) entsteht ein Salz $C_8H_{15}NO.HBr$ (?), das bei 233 bis 234°, unter Zersetzung, schmilzt und rechtsdrehend ist (SOLDAINI, *G.* 25 [1] 352). Die Salze sind meist weniger löslich und krystallisiren leichter, als jene des festen Lupanins. — $C_{15}H_{24}N_2O.HCl + 2H_2O$. Prismen. Schmelzp.: 132—133°. — $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 198—199°. Unlöslich in kaltem Wasser oder absol. Alkohol. — Perbromid $C_{15}H_{24}N_2O.Br_3$ (?). Schmelzp.: 134°. — $C_{15}H_{24}N_2O.HJ$. Schmelzp.: 181—182°. — $C_{15}H_{24}N_2O.HSCN + H_2O$. Schmelzp.: 183—184°. Fast unlöslich in kaltem Wasser oder absol. Alkohol.

Jodmethylat $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3J$. Schmelzp.: 239° (SOLDAINI).

Festes Lupanin $C_{15}H_{24}N_2O$. *V.* Neben flüssigem Lupanin im Samen von Lupinus albus (SOLDAINI, *G.* 23 [1] 145; 25 [1] 365). — *D.* Der wässrige Auszug der gepulverten Samen wird eingeengt, mit Aetzkalk eingetrocknet und mit Ligroïn ausgeschüttelt. Die Ligroïnlösung wird mit HCl (von 4—5%) geschüttelt, die abgehobene Säurelösung mit Aetzkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den ätherischen Auszug und behandelt den Rückstand mit wenig Aether, der flüssiges Lupanin auflöst. Das zurückgebliebene feste Lupanin krystallisirt man aus Ligroïn um. — Monokline (?) Krystalle. Schmelzp.: 99°. Schmeckt sehr bitter. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, weniger in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn (Siedep.: 45—60°). Die wässrige Lösung trübt sich beim Kochen. Reagirt stark kaustisch. Inaktiv. — $C_{15}H_{24}N_2O.HCl + 2H_2O$. Zerfliefslich. Schmelzp.: 105—106°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{15}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Glänzende, orangegelbe Krystalle (aus heifsem Wasser). Zersetzt sich beim Schmelzen. — $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$. Orangegelbe, glänzende Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt, bei 182—183°, unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser. — Perbromid $C_{15}H_{24}N_2O.Br_3$ (?). Schmelzp.: 123—124°. — $C_{15}H_{24}N_2O.HJ$. Schmelzp.: 171—179°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und absol. Alkohol. — $C_{15}H_{24}N_2O.H_2.HSCN + H_2O$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 123 bis 124°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Jodmethylat $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3J$. Krystalle. Schmelzp.: 237—238° (SOLDAINI, *G.* 23 [1] 163). Sehr leicht löslich in Wasser.

60. Lupinin $C_{21}H_{40}N_2O_2 = C_{21}H_{38}N_2(OH)_2$. *V.* In den Lupinensamen (von Lupinus luteus) (G. BAUMERT, *B.* 14, 1150; vgl. BEYER, *J.* 1872, 804). — *D.:* BAUMERT, *B.* 15,

1951. — Krystalle des rhombischen Systems. Schmelzp.: 67—68°. Siedet im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 255—257°. Riecht fruchtartig, schmeckt intensiv bitter. Liefert, beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 180°, Anhydrolupinin $C_{21}H_{38}N_2O$ und bei 200° Dianhydrolupinin $C_{21}H_{36}N_2$. Beim Erhitzen von salzsaurem Lupinin mit P_2O_5 auf 180° wird Oxylupinin $C_{21}H_{40}N_2O_5$ gebildet und daneben Anhydrolupinin. Natrium löst sich in geschmolzenem Lupinin unter Wasserstoffentwickelung; das gebildete Salz wird, durch Wasser, in freies Lupinin und Aetznatron zerlegt (Baumert, *B.* 15, 631). Liefert mit Acetylchlorid ein Diacetylderivat.

Salze: Baumert. L = $C_{21}H_{40}N_2O_2$. — L.2HCl. Grofse, rhombische Krystalle. — $L(HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Monokline (?) Krystalle, löslich in Wasser. — $L(HCl.AuCl_3)_2$. Nadeln; schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $L.2HNO_3$. Rhombische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $L.H_2SO_4$. Zerfliefsliche Säulen.

Aethyllupinin. Das Jodür $C_{21}H_{40}N_2O_2(C_2H_5J)_2$ entsteht aus Lupinin und C_2H_5J bei 100° (Baumert, *B.* 14, 1321). — Hexagonale Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. Wird nicht von Kalilauge zerlegt, wohl aber durch Ag_2O. — $C_{21}H_{40}N_2O_2(C_2H_5Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe, rhombische Nadeln. — $C_{21}H_{40}N_2O_2(C_2H_5Cl.AuCl_3)_2$. Hellgelber Niederschlag, leicht löslich in starkem Alkohol. Schmelzp.: 70°.

Diacetyllupinin $C_{25}H_{44}N_2O_4 = C_{21}H_{38}N_2(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Lupinin oder besser durch $^1/_2$ stündiges Kochen von Lupinin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Baumert, *A.* 224, 314). Man vermischt das Produkt mit Wasser, übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser geschüttelt, wobei Diacetyllupinin ungelöst bleibt. — Oel. Unlöslich in Wasser. Wird leicht verseift. — $C_{25}H_{44}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag, aus trimetrischen Tafeln bestehend. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Essigsäure und Lupininplatinchlorid.

Anhydrolupinin $C_{21}H_{38}N_2O$. *B.* Bei 10stündigem Erhitzen von Lupinin mit rauchender Salzsäure und 150—200° (Liebscher, *B.* 14, 1880). Beim Erhitzen von salzsaurem Lupinin mit P_2O_5 auf 190° (Baumert, *A.* 214, 364). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt (B.). Oxydirt sich an der Luft. Riecht wie Coniin. Das salz-, schwefel- und salpetersaure Salz krystallisiren nicht. — $C_{21}H_{38}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Rothe, quadratische Tafeln, leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol (B.).

Dianhydrolupinin $C_{21}H_{36}N_2$. *B.* Beim Erhitzen von Lupinin mit konc. HCl auf 200° (Liebscher, Baumert, *A.* 214, 371). — Oel. Siedep. 220°. Oxydirt sich rasch an der Luft. — $C_{21}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4$. Dunkelrothe, spitze Krystalle. Leicht löslich in warmem Wasser oder verdünntem Alkohol.

Oxylupinin $C_{21}H_{40}N_2O_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem Lupinin mit 3—4 Thln. P_2O_5 auf 175—180° (Baumert, *A.* 214, 362). — Gelbliches, unangenehm riechendes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 215°. Unlöslich in Wasser. — $C_{21}H_{40}N_2O_5.2HCl.PtCl_4$. Orangegelbe Blätter, fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Lupinidin $C_8H_{15}N$. *V.* In der gelben Lupine (Baumert, *A.* 224, 325) und im Samen der weifsen Lupine (Campani, Grimaldi, *G.* 19, 432). — *D.* Man zieht die Lupinenkörner mit verdünntem Alkohol, unter Zusatz von H_2SO_4, aus, verdunstet die Lösung zum Syrup, den man mit absolutem Alkohol zerreibt. Hierbei bleibt saures Lupinidinsulfat zurück. Das Filtrat wird verdunstet und der Rückstand wieder mit absolutem Alkohol zerrieben, wodurch noch mehr jenes Sulfates erhalten wird. Dann wird das Filtrat verdunstet, der Rückstand in H_2O gelöst und durch $BaCl_2$ die Schwefelsäure entfernt. Man dunstet die Lösung ein, giebt das gleiche Volumen Alkohol hinzu und fällt durch $PtCl_4$ den Rest an Lupinidin (Baumert, *A.* 225, 368). Das Sulfat versetzt man mit überschüssigem Kali und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Wasserstoffstrome destillirt. — Dickflüssiges Oel. Schmeckt intensiv bitter; riecht nach Schierling. In heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem. Oxydirt sich leicht, an der Luft, namentlich in Gegenwart von Kali, nicht aber von NH_3. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Liefert mit Acetylchlorid kein Acetylderivat. Mit Aethyljodid entsteht nur Lupinidinhydrojodid (B., *A.* 227, 217). Schwaches Gift, das ähnlich wie Curare wirkt (Kobert, *A.* 227, 219).

Hydrat $C_8H_{15}N + H_2O$. Das, wie oben angegeben, dargestellte Lupinidin ist ein Gemenge der öligen Base und des krystallisirten Hydrates $C_8H_{15}N + H_2O$. Bei der Destillation verflüchtigt sich zunächst das wasserfreie Lupinidin. Das Hydrat ist in Wasser fast unlöslich. Es liefert mit Säuren dieselben Salze wie die wasserfreie Base.

Salze: BAUMERT, *A.* 225, 369. — Das Hydrochlorid bildet trimetrische (?), sehr zerfliessliche Säulen. — $(C_8H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Trimetrische Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 135° und verkohlt, ohne zu schmelzen, bei 230—240°. Wenig löslich in heifsem Wasser, gar nicht in Alkohol. — $(C_8H_{15}N)_2.HJ$ (?) (B., *A.* 227, 215). — $C_8H_{15}N.HJ + \frac{1}{2}H_2O$. Feine, glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. — $C_8H_{15}N.H_2SO_4$. Mikroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol.

61. Lycopodin $C_{32}H_{52}N_2O_3$. *V.* Im Kraute von Lycopodium complanatum (BÖDEKER, *A.* 208, 363). — *D.* Man zieht das trockene Kraut mit Alkohol (von 90%) aus, verdampft den alkoholischen Auszug, behandelt den Rückstand mit lauwarmem Wasser und fällt die wässrige Lösung mit Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit, dann stark koncentrirt, mit Natron übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Das in den Aether übergegangene Lycopodin wird an HCl gebunden. — Wird aus koncentrirten Lösungen, durch Kali, harzig gefällt; beim Stehen wandelt sich der Niederschlag in einzelne, lange, monokline Prismen um. Schmelzp.: 114—115°. Reichlich löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, Fuselöl. Schmeckt stark rein bitter. — $C_{32}H_{52}N_2O_3.2HCl + H_2O$. Glashelle, rhomboëdrische (SÖFFING, *J.* 1884, 463) Krystalle. — $C_{32}H_{52}N_2O_3.2HCl.2AuCl_3 + H_2O$. Feine, gelbe Nädelchen.

62. Lysin $C_6H_{14}N_2O_2$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Einwirkung von kochender Salzsäure und $SnCl_2$ auf Caseïn (DRECHSEL, KRÜGER, *B.* 25, 2455; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 39, 426). Zur Reinigung wird das Dibenzoylderivat — Lysursäure (s. u.) — dargestellt, und dieses, durch Erhitzen mit 1 Vol. konc. Salzsäure und 1 Vol. Alkohol auf 130°, zerlegt (DRECHSEL, *B.* 28, 3190). Darstellung aus Caseïn und Trennung von Arginin: HEDIN, *H.* 21, 299. — $C_6H_{14}N_2O_2.2HCl$. Schmelzp.: 217°. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht eine Verbindung $C_{13}H_{28}N_4O_6$. — $C_6H_{14}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + C_2H_6O$. — $C_6H_{14}N_2O_2.HNO_3 + AgNO_3$. Feine Nadeln (aus verd Alkohol + Aether).

Dibenzoylderivat, Lysursäure $C_{20}H_{22}N_2O_4 = C_6H_{12}(C_7H_5O)_2N_2O_2$. *B.* Beim Schütteln von Lysin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (DRECHSEL, *B.* 28, 3190). Zur Reinigung wird das Barytsalz dargestellt. — Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser. — $Ba(C_{20}H_{21}N_2O_4)_2 + 2C_{20}H_{22}N_2O_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in heifsem, absolutem Alkohol.

63. Mandragorin $C_{17}H_{23}NO_3$. *V.* In der Wurzel von Mandragora autumnalis und M. vernalis (Südeuropa) (AHRENS, *A.* 251, 312; *B.* 22, 2159). — *D.* Man extrahirt die gepulverten Wurzeln mit Alkohol. — Zerfliefsliches Harz. Schmelzp.: 77—79°. Die Salze wirken mydriatisch. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl + 4HgCl_2$, Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 159,5—160,5°. Leicht löslich in Alkohol. — $(C_{17}H_{23}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 193—194°. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl.AuCl_3$. Glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 153—155°. Kaum löslich in kaltem Wasser.

64. Melolonthin $C_5H_{12}N_2SO_3$. *V.* In den Maikäfern (Melolontha vulgaris); 30 Pfund Maikäfer lieferten 1,56 g Melolonthin (SCHREINER, *B.* 4, 763). — *D.* Die zerquetschten Thiere werden mit Wasser ausgezogen, die wässrige Lösung aufgekocht und das eingeengte Filtrat mit Bleiessig gefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit und eingedampft, wodurch harnsaure Salze auskrystallisiren. Das Filtrat von diesen giebt, bei weiterem Eindampfen, ein Gemenge von Leucin und Melolonthin, das man durch Kochen mit Alkohol (von 70%) trennt. Im Alkohol löst sich das Leucin. — Seideglänzende, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Aus ammoniakhaltigem Wasser werden Tafeln erhalten. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem, unlöslich in absolutem Alkohol oder Aether. Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren, schwerer in Essigsäure. Reagirt neutral. Beim Kochen mit Bleioxyd und Kali wird Schwefelblei gebildet.

65. Menispermin $C_{18}H_{24}N_2O_2$ (?). *V.* Findet sich, neben Paramenispermin, in den Schalen der Kokkelskörner (PELLETIER, COUERBE, *A.* 10, 198). — *D.* Das alkoholische Extrakt der Schale wird in heifsem, säurehaltigem Wasser gelöst, mit NH_3 gefällt, der Niederschlag in verdünnter Essigsäure aufgenommen und wieder mit NH_3 gefällt. Die freien, getrockneten Alkaloïde löst man in Alkohol und lässt die Lösung an der Luft

verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit kaltem Alkohol und scheidet Menispermin vom Pseudomenispermin durch Aether. — Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 120°. Unlöslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Geschmacklos; nicht giftig. — Das **Sulfat** bildet prismatische Nadeln.

Paramenispermin $C_{18}H_{24}N_2O_2$ (?). *D.* Siehe Menispermin (P., C.). — Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 250°. Kaum löslich in Wasser; spurenweise löslich in Aether, löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren (?).

66. Alkaloïde der **Milch** (Blyth, *J.* 1879, 1129). *D.* Milch wird durch CO_2, Essigsäure und Erwärmen von Albuminaten befreit und dann mit Quecksilberoxydnitrat gefällt. Den Niederschlag zerlegt man durch H_2S und fällt dann aus der Lösung, durch Bleiacetat, das Galaktin. — Das **Galaktin** $C_{54}H_{78}N_4O_{45}$ ist (zu 2—15%) (?) in der Milch enthalten. Es ist eine zerreibliche, amorphe Masse, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag $C_{54}H_{78}N_4O_{45}.23\,PbO$.

Aus dem Filtrat von Galaktin wird, durch Quecksilberoxychlorid, eine Verbindung $C_6H_{18}NO_6.HgO$ des **Laktochroms** gefällt. Von dieser Base enthält die Milch nur 0,0001 bis 0,1%; sie bildet hellorangerothe, harzige Massen, die ziemlich leicht in Wasser und in heifsem Alkohol löslich sind.

67. Mytilotoxin $C_6H_{15}NO_2$. *V.* In den giftigen Miesmuscheln (Mytilus edulis) (Brieger, *Ptomaïne III*, 74). — Das Hydrochlorid krystallisirt in Tetraëdern und ist äufserst giftig. — $C_6H_{15}NO_2.HCl.AuCl_3$. Mikroskopische Würfel. Schmelzp.: 182°.

68. Nandinin $C_{19}H_{19}NO_4$. *V.* In der Wurzelrinde von Nandina domestica *Thunb.* (Japan) (Eykman, *R.* 3, 196). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Wasser. Löst sich in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure mit blauer Farbe. Giftig. Die Salze sind amorph. — $(C_{19}H_{19}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Weifsgelber Niederschlag.

69. Nupharin $C_{18}H_{24}N_2O_2$. *V.* Im Rhizom von Nuphar luteum (Grüning, *J.* 1882, 1156). — Amorph. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Inaktiv.

70. Oleandrin. *V.* In den Blättern und Zweigen des Oleanders (Nerium Oleander *L.*) (Lukomski, *J.* 1861, 546; Betelli, *J.* 1875, 783). — *D.* Der koncentrirte wässrige Auszug der Blätter wird mit Gerbsäure gefällt und der Niederschlag durch Kalk zerlegt. — Harzartig (L.). Sublimirt in mikroskopischen Krystallen; erweicht bei 56° und schmilzt bei 70—75° zu einem grünen Oel (B.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmeckt sehr bitter. Giftig. Bildet amorphe Salze.

Nach Lukomski enthält der Oleander noch ein zweites, nicht giftiges Alkaloïd **Pseudocurarin**; dasselbe wird von Betelli für ein Gemenge gehalten.

71. Opiumalkaloïde. Opium (Laudanum, Meconium) ist der eingedickte Milchsaft, welcher beim Anritzen der Mohnköpfe (von Papaver somniferum) kurz vor der Reife derselben, ausfliefst[4]. Er ist dann am reichsten an Morphin. Die reifen Mohnköpfe enthalten weder Milchsaft, noch Morphin. Opium wird in Kleinasien, Persien, Aegypten und Ostindien gewonnen. Die beste Sorte kommt von Smyrna. Auch in China, Bulgarien, Griechenland, Südfrankreich (und Algier), Italien (Deutschland und England), wird Opium gewonnen. Das Opium enthält Morphin in gröfster Menge, dann Narkotin, während die übrigen Alkaloïde nur in sehr kleiner Menge vorhanden sind. Nach Flückiger (*J.* 1869, 7797) werden dem Opium entzogen durch Benzol: 4,5% Narkotin und 6,43% Kautschuk; durch Alkohol: 57,67%; durch Wasser: 9,67% Schleim; durch Essigsäure: 1,73% Salze, Pektinsäure u. s. w.; durch Ammoniak: 7,33% Pektinsäure, und es bleiben 10,38% Cellulose und 2,39% Asche. — In nordamerikanischem Opium (von Hancok) fand Procter (*J.* 1871, 771) 15,75% Morphin, 2% Narkotin, 5,25% Mekonsäure, 11% Kautschuk, Fett und Harze, 38,5% in Wasser lösliche Substanz, 22% unlösliche Substanz und 5% Wasser. In gutem, persischem Opium fand Howard (*J.* 1876, 891) 10,4% Morphin; 2,5% Narkotin; 0,57% Thebaïn; 0,29% Codeïn; 0,09% Cryptopin.

Das „Opiumwachs“, welches sich auf Mohnköpfen ansammelt, besonders mit zunehmender Reife derselben, besteht aus Cerotinsäurecerylester, Palmitinsäurecerylester (?) und einem (in Chloroform unlöslichen) krystallisirten Körper (Hesse, *B.* 3, 367).

Die Alkalien finden sich im Opium an Mekonsäure und Schwefelsäure gebunden und gehen daher schon in den wässrigen Auszug über. Auch durch Alkohol können sie ausgezogen werden.

Ordnet man nun die Opiumalkaloïde nach ihrem Sauerstoffgehalte (sie enthalten sämmtlich nur ein Stickstoffatom), so bemerkt man, dass viele unter ihnen homologe Reihen bilden.

1. Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$
2. Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3$
3. Hydrocotarnin $C_{12}H_{15}NO_3$
4. Thebaïn $C_{19}H_{21}NO_3$
5. Pseudomorphin $C_{17}H_{19}NO_4$
6. Codamin
7. Laudanin — $C_{20}H_{25}NO_4$ (6 and 7)
8. Laudanosin $C_{21}H_{27}NO_4$
9. Mekonidin $C_{21}H_{23}NO_4$
10. Papaverin $C_{21}H_{21}NO_4$.
11. Lanthopin $C_{23}H_{25}NO_4$
12. Protopin $C_{20}H_{19}NO_5$
13. Cryptopin $C_{21}H_{23}NO_5$
14. Narkotin $C_{22}H_{23}NO_7$
15. Oxynarkotin $C_{22}H_{23}NO_8$
16. Narceïn $C_{23}H_{29}NO_9$.

Bei den Alkaloïden 1—2 und 5—8 wächst der basische Charakter mit steigendem Kohlenstoffgehalt: Codeïn ist stärker basisch als Morphin, Laudanosin stärker als Pseudomorphin. Die Alkaloïde 5—8 bilden mit HJ äufserst schwerlösliche Verbindungen. — Die Alkaloïde 10—11 reagiren nicht basisch und bilden mit Säuren keine neutral reagirenden Salze.

Auch einige charakteristische Farbenreaktionen sind den Gliedern einer Gruppe eigen. Mit reiner koncentrirter Schwefelsäure färben sich 1, 2 (und 5) schmutzig dunkelgrün; 6—8 schmutzig rothviolett; 12, 13 (und 4) schmutzig grün bis braungrün (Hesse, *A. Spl.* 8, 333).

Trennung der Opiumalkaloide. Die Lösung der salzsauren Basen, welche höchstens $^1/_6$ % Narceïn enthalten darf, wird mit einer genügenden Menge Natriumacetat versetzt und nach 24 Stunden filtrirt. Der Niederschlag (Narkotin und Papaverin enthaltend) wird in verdünntem HCl gelöst, die Lösung so verdünnt, dass sie nur $^1/_4$ % Narkotin enthält und dann, durch rothes Blutlaugensalz, das Papaverin gefällt. Das Filtrat vom Narkotin- und Papaverinniederschlage engt man stark ein und lässt stehen, wodurch Narceïn ausfällt. Aus dem Filtrate davon wird, durch Natriumsalicylat, Thebaïnsalicylat gefällt. Aus dem Filtrate hiervon entfernt man die Salicylsäure durch HCl, schüttelt mit $CHCl_3$ aus, neutralisirt die saure Lösung und fällt durch KCNS Codeïn. Aus dem Filtrat vom Codoïnrhodanid wird das Morphin durch NH_3 gefällt.

Trennung nach Plugge: *Fr.* 30, 385.

1. **Morphin** $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = OH.C_{10}H_5\left\langle\begin{array}{l}CH(OH).CH.CH_2\\CH_2\quad CH.N(CH_3)\end{array}\right\rangle CH_2 + H_2O =$ $OH.C_6H_5\left\langle\begin{array}{l}O\\CH.C_9H_8(OH).N.CH_3\end{array}\right.$ (?). *V.* Wurde von Sertürner im Opium entdeckt (Trommsdorf's Journal d. Pharmacie 14, 1,47; 20, 1,99; Gilbert's Annalen der Physik 55, 61; 57, 192; 59, 50). — *D.* 20 Thle. Opium werden dreimal mit 60 Thln. heifsen Wasser ausgezogen und jedesmal scharf ausgepresst. Die wässrigen Auszüge werden kochendheifs mit heifser Kalkmilch (aus 5 Thln. CaO) vermischt, einige Minuten lang gekocht, dann filtrirt und der Niederschlag mit heifsem Wasser gewaschen. Alles Morphin befindet sich im Filtrate, die übrigen Alkaloïde im Niederschlage. Die Kalklösung wird bis auf 40 Thle. eingedampft, filtrirt und heifs mit 2 Thln. Salmiak gefällt. Man erwärmt, bis kein NH_3 mehr entweicht, lässt einige Tage stehen und filtrirt dann das gefällte Morphin ab. Es wird durch Lösen in HCl, Kochen der Lösung mit Kalk und Fällen mit NH_4Cl gereinigt (Mohr, *A.* 35, 122). — Die Alkaloïde des Opiums können auch durch Benzol getrennt werden, in welchem Morphin unlöslich ist. Zum Umkrystallisiren des Morphins eignet sich am besten Fuselöl (Schachtrupp, *J.* 1867, 870). — Siehe auch Darstellung des Codeïns. — Kleine, rhombische Säulen (Schabus, *J.* 1884, 510). Spec. Gew. = 1,317—1,326 (Schröder, *B.* 13, 1074). Löslich in 400 Thln. kochendem und in 1000 Thln. kaltem Wasser (Duflos, *Berz. Jahresb.* 12, 213). 1000 Thle Wasser lösen bei 10° 0,1 Thl.; bei 40° 0,4 Thle.; bei 100° 2,17 Thle. Morphin (Chastaing, *Bl.* 37, 477). 100 Thle. kochenden Alkohols (spec. Gew. = 0,83) lösen 7,5 Thle. und in der Kälte 5 Thle (Duflos). Unlöslich in kaltem Aether und Benzol (Kubly, *J.* 1866, 823). Unlöslich in kaltem Anisol (Unterschied von Codeïn). 1 Thl. löst sich bei Siedehitze in 6148 Thln. Aether, in 4379 Thln. $CHCl_3$, in 8930 Thln. Benzol, in 91 Thln. Fuselöl (Prescott, *J.* 1875, 756). 100 Thle. kaltes Fuselöl lösen 0,26 Thle. (Kubly). Löslich in 10000 Thln. reinem (alkoholfreiem), kaltem Chloroform, in 111 Thln. $CHCl_3$, denen 10 % Alkohol zugesetzt sind (Burg, *Fr.* 19, 222).

Nach Florio (*G.* 13, 496) lösen je 100 Thle.:

Alkohol (absol.)	bei 10,6°	1,132 Thle.	bei 78°	8,623 Thle.
„ (90 %)	„ 10,6°	0,377 „	„ 78°	2,991 „
„ (75 %)	„ 10,8°	0,223 „	„ 78°	1,985 „
Holzgeist . . .	„ 10,8°	1,675 „	„ 56°	8,466 „
Fuselöl . . .	„ 11,0°	0,268 „	„ 78°	2,247 „
Benzol . . .	„ 9,4°	0,020 „		
Chloroform . .	„ 9,4°	0,040 „	„ 56°	1,235 „
Aether (absol.)	„ 10,0°	0,023 „		

Die alkoholische Morphinlösung reagirt stark alkalisch.

Morphin löst sich leicht in Kali, Natron, Barytwasser und heifsem Kalkwasser, sehr wenig in NH_3 (in 117 Thln. Ammoniak vom spec. Gew. = 0,97 — Duflos) und Alkalicarbonaten. Linksdrehend; in einer wässrigen Lösung mit 1 Mol. Na_2O und bei p = 2 ist $[\alpha]_D = -70,23°$; viel stärker linksdrehend in saurer Lösung (Hesse, *A.* 176, 190; vgl. Bouchardat, *A. ch.* [3] 9, 221). Das specifische Drehungsvermögen in den neutralen Salzen beträgt etwa —128° (Tykociner, *R.* 1, 149). Verliert das Krystallwasser erst bei 120°. — Morphin wird sehr leicht oxydirt; schon beim Stehen seiner ammoniakalischen Lösung an der Luft geht es in Pseudomorphin $C_{17}H_{17}NO_3$ über. Derselbe Körper entsteht bei der Oxydation von Morphin durch salpetrige Säure, $KMnO_4$ und eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz. Aus Jodsäurelösung scheidet Morphin sofort Jod aus; es reducirt Silberlösung in der Kälte. Salpetersäure ($HNO_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$) erzeugt eine amorphe Säure $C_{10}H_9NO_9$, welche von rauchender Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt wird (Chastaing). Mit salpetriger Säure entstehen Nitrosomorphin, die Base $C_{12}H_{21}NO_5$ (S. 900) und Pseudomorphin. Beim Erhitzen mit Aetzkali entwickelt Morphin Methylamin (Wertheim, *A.* 37, 210) und liefert Protokatechusäure und eine andere Säure (Barth, Weidel, *M.* 4, 701). Morphin und $KMnO_4$ u. s. w.: Barth, Weidel. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° entstehen Dioxymorphin $C_{17}H_{19}NO_5$ und Methyläthylamin. Mit Chlorkalk entsteht die Verbindung $C_{17}H_{16}Cl_3NO_{10}$ (S. 901) und mit HJ der Körper $C_{34}H_{41}N_2JO_5.2HJ$ (S. 901). Liefert, beim Glühen mit (10 Thln.) Zinkstaub: NH_3, Pyrrol, Pyridin, Trimethylamin, Phenanthren und eine kleine Menge einer öligen, unzersetzt siedenden Base (Phenanthrenchinolin $C_{17}H_{11}N$?) (Gerichten, Schrötter, *A.* 210, 397). Durch Erhitzen mit Säuren, Säurechloriden oder Anhydriden können im Morphin zwei Wasserstoffatome durch Säureradikale vertreten werden. Nur mit Oxalsäure entsteht kein Säurederivat, sondern Trimorphin. Durch Erhitzen mit koncentrirtem HCl, $ZnCl_2$ oder Vitriolöl geht Morphin in das wasserärmere Apomorphin über. Beim Erhitzen von Morphinjodmethylat mit Essigsäureanhydrid auf 180° entsteht Dioxyphenanthrendiacetat $C_{14}H_8O_2(C_2H_3O)_2$ (S. 908). Beim Erhitzen von Morphin mit Vitriolöl auf 120° entsteht ein Körper $C_{14}H_{17}NO_4$ (Chastaing, Barillot, *Soc.* 54, 165). Bei mehrstündigem Erhitzen auf 115—120° von 1 Thl. Morphin mit 2 Thln. Oxalsäure und 1,5 Thln. Vitriolöl entsteht ein Körper $(C_{14}H_{17}NO_4)_2$. Ebenso entstehen, wenn Malonsäure, resp. Bernsteinsäure, an Stelle von Oxalsäure angewendet werden, die Körper $(C_{15}H_{19}NO_5)_2$, resp. $(C_{16}H_{21}NO_6)_2$ (Chastaing, Barillot, *Soc.* 54, 165). Diese Körper sind amorph, etwas löslich in kaltem Wasser. Sie lösen sich in Alkalien, und beim Stehen der Lösungen an der Luft erfolgt Oxydation und Bildung von **Morphinblau** $C_{26}H_{22}N_2O_4$, das durch Säuren ausgefällt werden kann (Ch., *B.*). Dieses scheidet sich aus $CHCl_3$ in blauen Prismen aus; es löst sich sehr leicht in Aether, wenig in Alkohol; unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Beim Kochen von Morphin mit p-Nitrosodimethylanilin (+ Alkohol) entstehen Tetramethyldiaminoazobenzol und Morphinviolett $C_{25}H_{29}N_3O_4$. Wirkt narkotisch, in grösseren Dosen giftig. Die Salze schmecken intensiv bitter.

Reaktionen des Morphins. Morphin scheidet aus Jodsäurelösung Jod ab (Serullas, *Berz. Jahresb.* 11, 238; Dupré, *J.* 1863, 704). Durch kolorimetrische Bestimmung des freien Jods (in $CHCl_3$ oder CS_2 gelöst) soll sich das Morphin quantitativ bestimmen lassen (Procter, Stein, *J.* 1871, 957). — Lässt man in eine Lösung von Morphin oder eines Morphinsalzes einen Tropfen Eisenchlorid einfliefsen, so entsteht eine blaue Färbung (Robinet, Pelletier, *A.* 5, 172). Die Färbung verschwindet beim Erwärmen und bei Zusatz von Säuren. — Die Lösung von 2—4 mg Morphin in 6—8 Tropfen Vitriolöl vermischt man mit einigen Tropfen Wasser und fügt, nach dem Erkalten, einen Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) hinzu. Es tritt eine intensive Carmoisinfärbung ein. Erhitzt man die, nicht mit Wasser versetzte, schwefelsaure Morphinlösung auf 100—150° und giefst, nach dem Erkalten, einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so entsteht eine dunkelviolette Färbung (Husemann, *A.* 128, 306; *J.* 1875, 981; vgl. J. Erdmann, *A.* 120, 189). — Beim Uebergiefsen von Morphin mit einer Lösung von Molybdänsäure in Vitriolöl

entsteht eine violette Färbung, die später in blau und dann in schmutziggrün übergeht (FRÖHDE, *Fr.* 5, 214). — Die Lösung von Kupfervitriol in (nicht überschüssigem) Ammoniak wird durch Morphinsalze smaragdgrün gefärbt (LINDO, *Fr.* 19, 359; vgl. NADLER, *Fr.* 13, 235). — Eine Lösung von Morphin in Vitriolöl wird durch arsensaures Natrium schmutzig violett und dann dunkelmeergrün gefärbt (TATTERSALL, *Fr.* 20, 19). — Beim Uebergiefsen eines Gemenges von 1 Thl. Morphin und 6—8 Thln. Zuckerpulver mit einem Tropfen Vitriolöl entsteht eine purpurrothe Färbung, die allmählich, durch Wasseranziehung, blauviolett, schmutzig blaugrün und schliefslich schmutzig gelb wird (R. SCHNEIDER, *J.* 1872, 747). — Man erwärmt Morphin mit einigen Tropfen Vitriolöl auf dem Wasserbade, zerrührt in der Masse einen kleinen Krystall Eisenvitriol und erwärmt noch eine Minute lang und giefst dann das Ganze in 2—3 ccm koncentrirten Ammoniaks. An der Berührungsfläche beider Schichten entsteht eine rothe Färbung, welche am Rande in Violett übergeht. Die Ammoniakschicht färbt sich rein blau (JORISSEN, *Fr.* 20, 422) (Codeïn zeigt diese Reaktion nicht). — Man erhitzt Morphin mit Vitriolöl auf 190 bis 200°, bis die Masse undurchsichtig und schwarzgrün geworden ist, und giefst dann tropfenweise in Wasser. Die Lösung färbt sich blau, und schüttelt man sie jetzt mit Aether, so färbt sich dieser purpurfarben; schüttelt man die Lösung mit $CHCl_3$, so färbt sich das Chloroform blau (JORISSEN). — Beim Vermischen von Morphin mit Vitriolöl und festem Na_3AsO_4 entsteht eine schmutzig violette Färbung, die beim Erhitzen in dunkelgrün und schliefslich in grau übergeht (TATTERSALL, *J.* 1880, 955). — Versetzt man eine Lösung in Eisessig mit einigen Tropfen Methylenacetochlorhydrin und dann mit überschüssigem Vitriolöl, so färbt sich die Lösung rosa und rasch dunkler. Bleibt das Gemisch 24 Stunden stehen und wird dann mit Wasser und NH_3 versetzt, so fällt eine braune Base aus, die sich mit Schwefelsäure dunkel purpurviolett färbt. Die Aether des Morphins zeigen die gleiche Reaktion (GRIMAUX, *Fr.* 22, 267). — Reaktionen des Morphins: MARMÉ, *Fr.* 24, 643; DONATH, *J. pr.* [2] 33, 563; BRUYLANTS, *Bl.* [3] 13, 498.

Quantitative Bestimmungen von Morphin in Opium. Man verreibt 6 g Opiumpulver mit 6 g Wasser, giefst das Gemisch in ein Kölbchen und fügt Wasser hinzu, bis zum Gesammtgewicht von 64 g. Man lässt, unter Umschütteln, 1 Stunde stehen und filtrirt durch ein Faltenfilter (von 10 cm Durchmesser). 42 g des Filtrates vermischt man gut mit 2 ccm Normalammoniak und filtrirt sofort durch ein Faltenfilter (von 10 cm Durchmesser). 36 g des Filtrates (= 4 g Opium) mischt man im Kölbchen, unter Schwenken, mit 10 g Essigäther und 4 ccm Normalammoniak und lässt, zugestöpselt, 5—6 Stunden stehen. Man giefst nun die Essigätherschicht durch ein Filter (von 8 cm Durchmesser), mengt den Rückstand mit 10 g Essigäther und giefst wieder den Essigäther ab. Nach dem Abtropfen desselben wird die wässrige Schicht auf das Filter gegossen und der Kolbeninhalt zweimal mit je 5 ccm Wasser (das mit Essigäther gesättigt ist) gewaschen. Filter und Kölbchen werden bei 40—50° getrocknet, der Filterinhalt (mittelst Pinsels) in das Kölbchen gebracht, dieses getrocknet und gewogen. Verlust: 0,2—0,6 % Morphin (DIETERICH, *Fr.* 29, 484). Für morphinarme Waaren empfehlen BECKURTS und SCHRAUT (*Fr.* 29, 487) ein anderes Verfahren. Methoden von FLÜCKIGER: *J.* 1885, 1962; vgl. *Fr.* 19, 118; 29, 489; von MYLIUS, *J.* 1879, 791; VENTURINI, *G.* 16, 239; STILLWELL, *Am.* 8, 307.

Man kocht 10—20 g fein vertheilten Opiums mit 15—30 g Aetzbaryt und 150 bis 200 ccm Wasser kurze Zeit, filtrirt und zieht den Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen siedenden Wasser aus. Das 400—500 ccm betragende Filtrat wird mit CO_2 behandelt und dann rasch im Wasserbade verdunstet. Den Rückstand kocht man wiederholt mit absolutem Alkohol aus, destillirt den Alkohol aus der erhaltenen Lösung ab und übergiefst den Rückstand mit 15 ccm Wasser und etwas Ammoniak. Nach einiger Zeit bringt man das Ungelöste auf ein gewogenes Filter, wobei man das Filtrat jedesmal zum Aufgiefsen des Niederschlages benutzt. Man trocknet das Filter bei 40°, wäscht den Niederschlag wiederholt mit kaltem $CHCl_3$, trocknet und wägt ihn (PERGER, *J. pr.* [2] 29, 100). Um Fehler, durch die Löslichkeit des Morphins, zu vermeiden, übergiefsen CANNEPIN und VAN EYK (*Bl.* [3] 9, 437) ein inniges Gemenge von 10 g Opium und 4 g gelöschtem Kalk mit 100 ccm einer Lösung von 0,805 g krystallisirtem, salzsaurem Morphin in 1 l Wasser, digeriren $\frac{1}{2}$ Stunde lang und filtriren. 52 g des Filtrates (= 5 g Opium) werden mit 10 ccm Aether geschüttelt und dann noch 0,5 g NH_4Cl hinzugefügt. Man filtrirt, nach 2 Stunden, auf einem gewogenen Filter ab und wäscht den Niederschlag mit einer Lösung von 0,42 g Morphin in 1 l Wasser. Zur Controle bestimmt man das Drehungsvermögen des in verd. Essigsäure gelösten Morphins.

Morphingehalt im Opium. Im Opium von Brest fand ROUX (*J.* 1855, 717) 8,2 % Morphin; DESCHARME im Opium von Amiens 16 % (*J.* 1855, 727). GUIBOURT (*J.* 1862, 374) fand in bei 100° getrocknetem Opium aus Smyrna 11.7—21.5 % (im Mittel 14,72 %); im ägyptischen: 5,8—12,2 %; im persischen: 11.4 %; im französischen: 12,1—22.9 %; im

Opium aus Algier: 12,1 % Morphin. Nach PETERMANN (*J.* 1866, 704) enthält lufttrocknes Opium von Smyrna: 4,9—8,3 %; französisches: 11,1—11,9 %; ägyptisches: 3,4—3,9 % Morphin.

Salze: DECHARME, *J.* 1863, 444. M = $C_{17}H_{19}NO_3$. — $C_{17}H_{18}NO_3.K + 3H_2O$ (CHASTAING, *J.* 1881, 928; vgl. HESSE, *A.* 222, 230). — $M_2.K_2CO_3 + 2H_2O$ (CH.). — $M_2.BaO + 2H_2O$ (CH.).

$M.HCl + 3H_2O$. Seidenartige Fasern (REGNAULT, *A.* 26, 24). Löslich bei 15° in 24 Thln. Wasser (HESSE, *A.* 179, 190), viel schwerer in Alkohol. Linksdrehend; in wässriger Lösung ist $[\alpha]_j = -100,67-1,14.p$ (HESSE, *A.* 176, 189). Aus der Lösung in 20 Thln. kochendem Holzgeist (oder Weingeist) scheidet sich das Salz in wasserfreien Körnern oder beim langsamen Krystallisiren in kurzen, vierseitigen, rhombischen Prismen ab (HESSE, *A.* 202, 151). Es löst sich bei 15° in 51 Thln. Methylalkohol. — $M.ZnCl_2 + 2H_2O$. Glasglänzende Körner; krystallisirt auch mit $7H_2O$ (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 600). — $M.HCl.2HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag (HINTERBERGER, *A.* 77, 205). — $(M.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, käsiger Niederschlag. Ziemlich löslich in Wasser und daraus krystallisirend (LIEBIG, *A.* 26, 46). Hält $6H_2O$ (HESSE). — $M.HClO_4 + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln (BÖDEKER, *A.* 71, 63). — $M.HBr + 2H_2O$. Lange Nadeln (E. SCHMIDT, *B.* 10, 194). — $M.HJ + 2H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser (SCHMIDT). Hält $3H_2O$ (BAUER, *J.* 1874, 861). — $M.HJ.J_3$. Fast schwarze, federförmige Aggregate; schwer löslich in kaltem Wasser; leicht in heifsem Alkohol und besonders in heifsem Aether (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 437). — BAUER stellte, aufser dieser Verbindung, noch ein Salz $M_2.3J$ dar. — $M.HJ.HgJ_2$ (GROVES, *J.* 1858, 363). — $M_2.H_2S_2O_3 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Löslich in 32 Thln. kaltem Wasser und in 1050 Thln. kaltem Weingeist (How, *J.* 1855, 571). — $M_2.H_2S_2O_6 + 2H_2O$ (DEREGIBUS, *J.* 1886, 1705). — $M_2.H_2CrO_4$ (DITZLER, *J.* 1886, 1707). — $M_2.H_2SO_4 + 5H_2O$ (REGNAULT, *A.* 26, 34). Löst sich in 23 Thln. kalten Wassers (DOTT, *J.* 1881, 931). — $M.HVdO_3$. Gelbe, krystallinische Flocken (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 237).

Acetat. Glänzende, blumenkohlartige Krystallgruppen (MERCK, *A.* 24, 48). Drehungsvermögen: WILHELMY, *J.* 1850, 176; OUDEMANS, *A.* 166, 72. Löst sich in 2 Thln. kaltem Wasser (DOTT, *J.* 1881, 931). — FLORIO (*J.* 1883, 1343) stellte folgende Salze dar: $C_{17}H_{19}NO_3.C_2H_3ClO_2$; — $C_{17}H_{19}NO_3.C_2H_2Cl_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$; — $C_{17}H_{19}NO_3.C_2HCl_3O_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — Butyrat. $C_{17}H_{19}NO_3.C_4H_8O_2$. Rhombische Krystalle. Spec. Gew. = 1,215 bei 13°. Löslich in 7 Thln. Wasser bei 12,5° (DECHARME). — Isovalerianat. Rhombische Krystalle (PASTEUR, *J.* 1853, 476). Löslich in 4,3 Thln. kalten Wassers (DOTT). — Laktat $C_{17}H_{19}NO_3.C_3H_6O_3$. Monokline Tafeln und Nadeln. Spec. Gew. = 1,3574; löslich bei 13° in 10 Thln. Wasser (DECHARME). — $C_{17}H_{19}NO_3.C_3H_3Cl_3O_3 + 5H_2O$ (FLORIO, *J.* 1883, 1343). — Oxalat $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. Rhombische Prismen. Spec. Gew. = 1,286 bei 15°. Löslich in 21 Thln. Wasser von 12°; kaum löslich in Alkohol (D.). — Tartrat $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Warzen; löslich in Wasser und Alkohol (ARPPE, *J.* 1851, 468). Löslich in 9 Thln. kalten Wassers (DOTT). — Ditartrat $C_{17}H_{19}NO_3.C_4H_6O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, platte, rektanguläre Prismen. In Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz (ARPPE). — Morphinplatincyanür $(C_{17}H_{19}NO_3.HCN)_2.Pt(CN)_2$. Käsiger Niederschlag, aus mikroskopischen Krystallen bestehend (SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 393). — $C_{17}H_{19}NO.HCNS + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine, glänzende Nadeln (DOLLFUS, *A.* 65, 214). — $C_{17}H_{19}NO_3.HSCN.Cr(N_2H_6)(SCN)_3$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 45, 366). — Phenylacetat $C_{17}H_{19}NO_3.C_8H_8O_2$. Schmelzp.: 92° (FLORIO, *J.* 1883, 1343). — Mellithat $(C_{17}H_{19}NO_3)_3.C_{12}H_6O_{12}$. Kleine, feine Nadeln; unlöslich in Alkohol (KARMRODT, *A.* 81, 171).

Alloxan-Morphindisulfit $C_{17}H_{19}NO_3.H_2SO_3 + C_4H_2N_2O_4$. Krystallpulver (PELLIZZARI, *A.* 248, 151).

Methylmorphin $C_{17}H_{19}NO_3.CH_3.OH + 5H_2O$. Die Verbindung $C_{17}H_{19}NO_3.CH_3J + H_2O$ entsteht leicht beim Erwärmen von Morphin mit Methyljodid und Alkohol (How, *A.* 88, 338). — Die freie Base lässt sich nur aus dem Sulfat durch Baryt bereiten (POLSTORFF, BROOCKMANN, *B.* 13, 96). Sie bildet Nadeln (aus Aetheralkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. Die wässrige Lösung zersetzt sich an der Luft. Reducirt Silberoxyd. Beim Erhitzen des Jodids oder besser des Chlorids $C_{17}H_{19}NO_3.CH_3Cl$ mit Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetylderivat $C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2NO_3.CH_3Cl$. — $C_{17}H_{19}NO_3.CH_3Cl + 2H_2O$. *D.* Aus dem Jodid mit AgCl (HESSE, *A.* 222, 208). — Lange Nadeln. Die wässrige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Die Lösung in Vitriolöl ist farblos, wird aber beim Erwärmen violett. — $(C_{17}H_{19}NO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbiger Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend. Wenig löslich in kaltem Wasser (HESSE). — $C_{17}H_{19}NO_3.CH_3J + H_2O$. Prismatische Nadeln (aus heifsem Wasser).

Aethylmorphin. Das Jodid $C_{17}H_{19}NO_3.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$ wird durch Erhitzen von

Morphin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° bereitet (How). Es krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln; löst sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

Diäthylmorphin. Beim Kochen von Morphin mit (1 Mol.) NaOH und (2 Mol.) Aethyljodid entsteht ein in langen Nadeln krystallisirendes Jodid. Wird dasselbe mit Ag_2O behandelt, die jodfreie Lösung erhitzt und das sich ausscheidende Oel mit Methyljodid versetzt, so erhält man das Jodid $C_{17}H_{17}(C_2H_5)_2NO_3.CH_3J$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Prismen. Wird es mit Ag_2O zerlegt und die freie Base erhitzt, so erfolgt Spaltung in Methyläthylpropylamin und das Phenanthrenderivat $C_{14}H_4O_2.C_2H_5$ (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* 15, 2182).

Acetyldimorphin $C_{36}H_{40}N_2O_7 = C_{34}H_{37}(C_2H_3O)N_2O_6$. *B.* Beim Erhitzen von Morphin mit wenig Essigsäureanhydrid (WRIGHT, *Soc.* 27, 1038). — Gleicht dem β-Acetylmorphin. — $C_{36}H_{40}N_2O_7.2HCl.PtCl_4$.

Acetylmorphin $C_{19}H_{21}NO_4 = C_{17}H_{18}(C_2H_3O)NO_3$. *B.* Entsteht in zwei Modifikationen beim Erhitzen von Morphin mit Essigsäureanhydrid (WRIGHT; BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 315).

α-Modifikation. Entsteht in kleinster Menge (2—3%) beim Erhitzen von 1 Thl. Morphin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid. Wird auch beim Erhitzen von Morphin mit 2 Thln. Eisessig gebildet (W.). Wird leichter erhalten durch Kochen von Diacetylmorphin mit Wasser (DANCKWORTT, *Privatmitth.*). — Krystallisirt aus Aether wasserfrei oder mit $2H_2O$. Schmelzp.: 187°. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $C_{19}H_{21}NO_4.HCl + 3H_2O$. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $(C_{19}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Amorph.

Aethylderivat $C_{19}H_{21}NO_4.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. *D.* Durch Erhitzen von α-Acetylmorphin mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° (BECKETT, WRIGHT).

β-Modifikation. Entsteht in gröfster Menge beim Erhitzen von 1 Mol. Morphin mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid. — Amorph; löslich in Aether. Das salzsaure Salz ist in Wasser äufserst löslich. Es giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. — $(C_{19}H_{21}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Amorph (DANCKWORTT).

Aethylderivat $C_{19}H_{21}NO_4.C_2H_5J$. Amorph.

Diacetylmorphin $C_{21}H_{23}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_2H_3O)_2NO_3$. *B.* Durch Erhitzen von Morphin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 85° (WRIGHT; HESSE, *A.* 222, 205). — Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 169° (H.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Sehr schwer löslich in NH_3 und Soda, leicht in Kalilauge. — $C_{21}H_{23}NO_5.HCl$. Krystalle. — $(C_{21}H_{23}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$. Amorph. — $C_{21}H_{23}NO_5.HCl.AuCl_3$ (bei 100°). Amorph (DANCKWORTT, *Privatmitth.*).

Methylderivat $C_{21}H_{23}NO_5.CH_3Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Morphinmethylchlorid $C_{17}H_{19}NO_3.CH_3Cl$ mit Essigsäureanhydrid auf 85° (HESSE, *A.* 222, 209). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — $(C_{21}H_{23}NO_5.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$ (?). Blassgelber Niederschlag, aus kleinen, glänzenden Nadeln bestehend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylderivat $C_{21}H_{23}NO_5.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. Ziemlich unbeständig. Das entsprechende Chlorid zersetzt sich noch leichter (BECKETT, WRIGHT).

Dipropionylmorphin $C_{23}H_{27}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_3H_5O)_2NO_3$. *B.* Aus Morphin und Propionsäureanhydrid bei 85° (HESSE, *A.* 222, 206). — Amorph. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leicht in verdünnten Säuren. — $(C_{23}H_{27}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$. Blassgelber, flockiger Niederschlag.

α-Butyrylmorphin $C_{21}H_{25}NO_4 = C_{17}H_{18}(C_4H_7O)NO_3$. *D.* Durch Erhitzen von 1 Thl. wasserfreiem Morphin mit 2 Thln. Buttersäure auf 130° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 16). — Krystalle (aus Aether). Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. — $C_{21}H_{25}NO_4.HCl$. Syrup; erstarrt zuweilen krystallinisch. — $(C_{21}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{21}H_{25}NO_4.C_2H_5J$. Amorph (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 322).

β-Butyrylmorphin $C_{21}H_{25}NO_4$ scheint neben der α-Modifikation zu entstehen (B., WR.). Es ist amorph und wird durch Eisenchlorid gebläut.

Dibutyrylmorphin $C_{25}H_{31}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_4H_7O)_2NO_3$. *D.* Aus Morphin und Buttersäureanhydrid bei 140° (B., W., *Soc.* 28, 18). — Firnissartig. Zersetzt sich viel langsamer als Diacetylmorphin, beim Kochen mit wässrigem Alkohol, in Butyrylmorphin und Buttersäure. — $C_{25}H_{31}NO_5.HCl$. Gummi. — $(C_{25}H_{31}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{25}H_{31}NO_5.C_2H_5J$. Weiche Masse (B., W., *Soc.* 28, 322).

Acetylbutyryldimorphin $C_{40}H_{46}N_2O_8 = C_{17}H_{18}(C_2H_3O)NO_3.C_{17}H_{18}(C_4H_7O)NO_3$. *B* Beim Kochen von Morphin mit einem Gemisch aus gleichen Molekülen Essigsäure

und Buttersäure (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 20). — $C_{40}H_{46}N_2O_8.2HCl + 8H_2O$. Krystalle.

Benzoylmorphin $C_{24}H_{23}NO_4 = C_{17}H_{18}(C_7H_5O)NO_3$. *D.* Aus Morphin und Benzoësäure bei 160° (B., W., *Soc.* 28, 24). — Amorph. — $C_{24}H_{23}NO_4.HCl$. Krystalle; sehr schwer löslich in Wasser.

Dibenzoylmorphin $C_{31}H_{27}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_7H_5O)_2NO_3$. *D.* Aus Morphin und Benzoësäureanhydrid bei 130° (B., W., *Soc.* 28, 23); aus Morphin und Benzoylchlorid (POLSTORFF, *B.* 13, 98; WRIGHT, RENNIE, *Soc.* 37, 610). — Grofse Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—190,5° (kor.). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{31}H_{27}NO_5.HCl$. Amorph, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (B., W.). — $(C_{31}H_{27}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°) (W., R.).

Aethylderivat $C_{31}H_{27}NO_5.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus Alkohol).

Acetylbenzoylmorphin $C_{26}H_{25}NO_5 = C_{17}H_{17}(C_2H_3O)(C_7H_5O)NO_3$. *B.* Aus α-Acetylmorphin und Benzoësäureanhydrid bei 130° (B., W., *Soc.* 28, 25). — Krystalle. — $C_{26}H_{25}NO_5.HCl$. Amorph, leicht löslich in Wasser. — $(C_{26}H_{25}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{26}H_{25}NO_5.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$ (B., W., *Soc.* 28, 323). Krystalle (aus Alkohol).

Succinylmorphin $C_{21}H_{23}NO_6 = C_{17}H_{17}(C_4H_6O_3)NO_3 + 4H_2O$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Morphin mit 2 Thln. Bernsteinsäure auf 180° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 692). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Aether. Das salzsaure Salz krystallisirt. — $(C_{21}H_{23}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$.

Camphorylmorphin $C_{27}H_{33}NO_6 = C_{17}H_{17}(C_{10}H_{16}O_3)NO_3$. *B.* Entsteht, in sehr kleiner Menge, beim Erhitzen von Morphin mit Camphersäure (B., W., *Soc.* 28, 694). — $(C_{27}H_{33}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. Gelatinöser Niederschlag.

Morphincarbonsäure $C_{18}H_{19}NO_5 = C_{17}H_{18}NO_3.CHO_2$. *B.* Die Ester dieser Säure entstehen aus Morphin mit Chlorameisensäureester und Kalilauge (von 10%) (OTTO, HOLST, *B.* 25 [2] 202).

Methylester $C_{19}H_{21}NO_5 = C_{18}H_{18}NO_5.CH_3$. Schmelzp.: 116° (O., H.). — $(C_{19}H_{21}NO_5)_2.H_2SO_4$.

Aethylester $C_{20}H_{23}NO_5 = C_{18}H_{18}NO_5.C_2H_5$. Schmelzp. 113° (O., H.).

Morphinschwefelsäure $C_{17}H_{19}NSO_6 + 2H_2O = C_{17}H_{18}NO_2.O.SO_2.OH + 2H_2O$. *B.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von 20 g reinem, krystallisirtem Morphin in 20—30 ccm Wasser und 8 g Aetzkali mit 15 g feingepulvertem $K_2S_2O_7$ (STOLNIKOW, *H.* 8, 242). Man schüttelt anhaltend, giebt nach 8—10 Stunden 300—400 ccm Wasser hinzu, filtrirt und säuert das Filtrat mit Essigsäure an. Die ausgeschiedene Säure wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt. — Silberglänzende Nadeln. Verliert das Krystallwasser langsam über H_2SO_4, rascher bei 100°. Zersetzt sich nicht bei 160°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; löslich in 100 Thln. heifsem Wasser. Zerfällt, bei längerem Erwärmen mit verdünnter HCl, in H_2SO_4 und Morphin. Giebt die meisten Reaktionen des Morphins, nur entsteht mit Eisenchlorid keine blaue Färbung. Beim Erwärmen mit einigen Tropfen Schwefelsäure im Wasserbade tritt eine Rosafärbung ein, die in violett übergeht, wenn man das Gemisch stärker erhitzt. — Viel weniger giftig als Morphin; bewirkt hauptsächlich Tetanus.

Trimorphin $(C_{17}H_{19}NO_3)_3$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen von 30 g Morphin mit 30 ccm Vitriolöl und 30 ccm Wasser auf 100° (MAYER, WRIGHT, *Soc.* 26, 221). Beim Erhitzen von 1 Thl. Morphin mit 3 Thln. entwässerter Oxalsäure auf 140—150° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 698). — Amorph, löslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine Purpurfärbung. — Das salzsaure Salz $(C_{17}H_{19}NO_3.HCl)_3$ ist ein Firniss. Liefert, bei längerem Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, das Salz $C_{102}H_{112}Cl_2N_6O_{16}.6HCl$.

Tetramorphin $(C_{17}H_{19}NO_3)_4$. *B.* Bildet sich, wie Trimorphin (s. d.), bei 10stündigem Erhitzen des Gemisches auf 100° (M., W.). — Amorph. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. Das salzsaure Salz $(C_{17}H_{19}NO_3.HCl)_4$ wird aus der wässrigen Lösung, durch HCl, in Flocken gefällt. Erhitzt man Tetramorphin längere Zeit mit koncentrirter Salzsäure, so erhält man das Salz $C_{136}H_{152}N_8O_{24}.8HCl$. — Tetramorphin und Essigsäureanhydrid: BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 314. — $(C_{17}H_{19}NO_3)_4.2H_2SO_4$ (Sulfomorphid). Entsteht beim Erhitzen von Morphin mit wenig überschüssiger Schwefelsäure auf 150 bis 160° (ARPPE, *A.* 55, 96; LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 359). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in verdünnten Säuren.

Bromtetramorphin s. S. 907.

Morphinviolett $C_{25}H_{29}N_3O_4 = C_{17}H_{19}NO_4:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben Tetramethyldiaminoazobenzol, bei 200stündigem Kochen von 12 g Morphin mit 12 g salz-

saurem p-Nitrosodimethylanilin und 500 g Alkohol (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 5, 858). Man verdunstet die abfiltrirte Lösung zur Trockne, kocht den Rückstand mit Wasser aus, verdunstet die wässrige Lösung und übergiefst den Rückstand mit HCl und dann mit überschüssiger Natronlauge. Der abfiltrirte Niederschlag giebt an Fuselöl das Morphinviolett ab. — Amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol und Fuselöl; die Lösung in Fuselöl ist (im auffallenden Lichte) roth und violett im durchfallenden. Die wässrige Lösung giebt mit Vitriolöl eine grüne, dann blaue, schliefslich violette Färbung.

Apomorphin $C_{17}H_{17}NO_2 = OH.C_6H_5{<}{}^{O}_{\dot{C}H.C_9H_7.N.CH_3}$. *B.* Beim Erhitzen von Morphin (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 172) oder Codeïn (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 179) mit koncentrirter Salzsäure auf 140°. Beim Erhitzen von Morphin mit verdünnter Schwefelsäure auf 140° (M., W.). Beim Erhitzen (20 Minuten lang) einer koncentrirten Lösung von salzsaurem Morphin mit Chlorzinklösung (Siedep.: 200°) auf 120—125° (MAYER, *B.* 4, 121). — *D.* Für die Darstellung empfiehlt LIEBERT (*J.* 1872, 755) eine Salzsäure von höchsens 25% anzuwenden. Man zerlegt das gebildete Salz durch $NaHCO_3$ und zieht die freie Base durch Aether aus. — Amorphe, weifse Masse; färbt sich, im feuchten Zustande, an der Luft grün. Etwas löslich in Wasser, namentlich in kohlensäurehaltigem. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Die Salze wirken stark brechenerregend. — Eine Lösung von Apomorphin in Kalilauge bräunt sich an der Luft durch Sauerstoffabsorption. Nach dem Ansäuern mit HCl zieht Aether einen Farbstoff $C_{40}H_{34}N_2O_7$ aus, den man rein erhält durch Schütteln der Aetherschicht mit Sodalösung und Fällen des alkalischen Auszuges mit HCl. Der Farbstoff fällt dann in indigoblauen Flocken nieder (MAYER; WRIGHT, *Soc.* 26, 1082). — $C_{17}H_{17}NO_2.HCl$. Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser.

Reaktionen des Apomorphins; MARMÉ, *Fr.* 24, 643.

Acetylderivat $C_{19}H_{19}NO_3 = C_{17}H_{16}NO_2.C_2H_3O$. *B.* Aus Apomorphin und überschüssigem Acetylchlorid (DANCKWORTT, *Privatmitth.*). — $C_{19}H_{19}NO_3.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. — $(C_{19}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 4(?)H_2O$. Unbeständiger Niederschlag.

Beim Kochen von Morphin mit koncentrirter Salzsäure erhielten MAYER und WRIGHT (*Soc.* 26, 215), aufser Apomorphin, noch die Basen $C_{34}H_{39}ClN_2O_6$, $C_{34}H_{37}ClN_2O_5$, $(C_{17}H_{18}ClNO_2)_2$, $(C_{68}H_{77}ClN_4O_{12})_2$; ebenso wurden mit Chlorzinklösung, aufser Apomorphin, noch erhalten: $C_{136}H_{145}ClN_8O_{20}$ und $(C_{17}H_{17}NO_2)_8$.

Diapotetramorphin $C_{136}H_{148}N_8O_{22}$ (?). *B.* Entseht, neben Apomorphin, beim Erhitzen von Morphin mit Phosphorsäure auf 180—190° (WRIGHT, *Soc.* 25, 653). Wird von beigemengtem Apomorphin durch Aether getrennt, der nur diese Base aufnimmt. — Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, das Salz $C_{136}H_{146}Cl_2N_8O_{20}.8HCl$ und mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor das Salz $C_{136}H_{146}J_2N_8O_{20}.8HJ$.

Desoxymorphin s. S. 907.

Nitrosomorphin (?) $C_{17}H_{18}N_2O_4 + H_2O = C_{17}H_{18}(NO)NO_3 + H_2O$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in, mit 30 Thln. Wasser angerührtes, Morphin (MAYER, *B.* 4, 122). — Gelbe Krystalle. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Pseudomorphin und beim Uebergiefsen mit verdünnter Schwefelsäure Pseudomorphinsulfat (?).

Dioxymorphin $C_{17}H_{19}NO_5$ (?). *B.* Bei 4—6stündigem Erhitzen auf 180° von (1 Thl.) Morphin oder Codeïn mit 10—15 Thln. alkoholischem Kali (von 20%) (SKRAUP, WIEGMANN, *M.* 10, 102). Man giefst das Produkt in verd. Schwefelsäure und reinigt den ausgeschiedenen Niederschlag durch wiederholtes Lösen in, mit wässrigem Alkohol versetzter, Natriumdisulfitlösung und Fällen mit Wasser. — Mikrokrystallinische Flocken. Leicht löslich in Alkalien, schwer in verd. Säuren und in indifferenten Lösungsmitteln. Löst sich in heifsem Alkohol, nach dem Zusatz von $FeCl_3$, mit dunkelrother Farbe.

Verbindung $C_{17}H_{16}Cl_3NO_{10}$. *B.* Beim Versetzen einer salzsauren Morphinlösung mit Chlorkalklösung (MAYER). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, NH_3; unlöslich in Säuren.

Verbindung $C_{34}H_{41}N_2JO_5.2HJ$. *B.* Beim Erhitzen von Morphin (WRIGHT, *Soc.* 25, 504) oder Codeïn (WRIGHT, *Soc.* 25, 151) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. — Farblos; amorph. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von $C_{68}H_{81}JN_4O_{10}.4HJ$.

2. **Codeïn, Morphinmethyläther** $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O = C_{17}H_{17}(OCH_3)(OH)NO + H_2O$ (ANDERSON, *A.* 77, 341). — *V.* Im Opium (ROBIQUET, *A.* 5, 106; *J. pr.* 72, 271). —

B. Beim Erhitzen von Morphin mit (1 Mol.) Natriumäthylat und (1 Mol.) Methyljodid (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 27, 274; vgl. HESSE, *A.* 222, 210). — *D.* Opium wird einige Male mit kaltem Wasser ausgezogen, die wässrigen Lösungen mit etwas Marmor versetzt, koncentrirt und durch $CaCl_2$ gefällt. Es scheidet sich mekonsaures Calcium aus, und das Filtrat giebt, beim Koncentriren, ein Gemenge von salzsaurem Morphin und Codeïn (GREGORY, *A.* 7, 263; ROBIQUET, *A.* 5, 106). Man zerlegt die Salze mit NH_3 und erhält dadurch das Codeïn in Lösung. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung scheidet sich salzsaures Codeïn aus, das man durch Kalilauge zersetzt. Das freie Codeïn wird aus wasserhaltigem, aber alkoholfreiem Aether umkrystallisirt (ANDERSON). Man trennt Codeïn von Morphin durch Rhodankalium, welches, aus genügend verdünnten Lösungen, nur Codeïn fällt (PLUGGE, *R.* 6, 157). — Rhombische Krystalle (MILLER, *A.* 77, 381; KEFERSTEIN, *J.* 1856, 547; SENARMONT, *J.* 1857, 416). Scheidet sich (aus wasserfreiem Aether) in kleinen, wasserfreien Krystallen ab. Spec. Gew. = 1,311—1,323 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1074). Schmelzp.: 153° (GRIMAUX) und wasserfrei bei 155° (HESSE). Siedet, im Vakuum, bei 179° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 2241). Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97 %) ist α_j = — 135,8°; in Alkohol von 80 % ist α_j = — 137,75° und in $CHCl_3$ = — 111,5° (HESSE, *A.* 176, 191). Das specifische Drehungsvermögen beträgt in den neutralen Salzen etwa —134° (TYKOCINER, *R.* 1, 149). — 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,28 Thle.; bei 43° 3,77 Thle.; bei 100° 5,88 Thle. (ROBIQUET). 100 Thle. wässrigen Ammoniaks lösen bei 15,5° 1,46 Thle. (ANDERSON). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol, unlöslich in Ligroïn. 100 Thle. Fuselöl lösen 15,68 Thle.; 100 Thle. Benzol 9,6 Thle. Codeïn (KUBLY, *J.* 1866, 823). Löslich in Aether; Anisol löst bei 16° 15,3 % (TOUQUET, *C.* 1897 [1] 342) (Unterschied von Morphin). — Liefert, beim Erhitzen mit Kali, Methylamin und Trimethylamin. Beim Behandeln mit alkalischer Chamäleonlösung wird die Hälfte des Stickstoffes als NH_3 entwickelt (WANKLYN, GAMGEE, *J.* 1868, 296). Chlor, Brom und Salpetersäure wirken substituirend; mit Chlorjod entsteht Dijodcodeïn. Bleibt Codeïn einen Tag lang mit Vitriolöl stehen, so wird, durch Wasser, indifferentes Sulfocodid $C_{18}H_{20}NO_2.SO_3H + 5H_2O$ gefällt (GÖHLICH, *Privatmitth.*). Dasselbe krystallisirt, aus Wasser, in feinen Nadeln, die sich gegen 246° total zersetzen. Beim Erwärmen von Codeïn mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure wandelt sich Codeïn in isomere und polymere Modifikationen um. Mit HCl entsteht Chlorcodid $C_{18}H_{20}ClNO_2$, dann Apomorphin und CH_3Cl; mit HBr werden Bromcodid, Desoxycodeïn und Bromtetracodeïn gebildet. Mit HJ und Phosphor entstehen verschiedene jodhaltige Basen. Mit PCl_5 entsteht, in der Kälte, Chlorcodid $C_{18}H_{20}ClNO_2$ und bei 70—80° die Base $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$ (GERICHTEN, *A.* 210, 107). Durch organische Säuren oder Säureanhydride kann ein Wasserstoffatom im Codeïn gegen Säureradikale ausgetauscht werden. Verbindet sich direkt mit Cyan. Beim Erhitzen von Codeïnjodmethylat mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetat $C_2H_3O_2.C_{15}H_{11}O$. Verbindet sich mit p-Nitrosodimethylamin zu Codeïnviolett $C_{18}H_{21}NO_4.N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Starke Base; bläut Lackmus. — Giftig; wirkt narkotisch wie Morphin.

Reaktionen. Wird durch Eisenchlorid nicht gebläut. — Uebergiefst man Codeïn mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure, so entsteht eine blaue Lösung (HESSE, *B.* 11, 983; LINDO, *B.* 11, 997). — Giebt mit Zucker und Vitriolöl eine gleiche Färbung wie Morphin (R. SCHNEIDER). — Reaktionen des Codeïns: MARMÉ, *Fr.* 24, 643.

Salze: ANDERSON. Cod. = $C_{18}H_{21}NO_3$. — Cod. HCl + $2H_2O$. Kurze Nadeln; löslich bei 15,5° in 20 Thln. Wasser. Das entwässerte Salz schmilzt bei 264° (GÖHLICH). Drehungsvermögen in wässriger Lösung: a_j = — 108,18° (HESSE). — $(Cod.HCl)_2.HgCl_2 + H_2O$. Niederschlag. Nadeln (aus heifsem Wasser) (GÖHLICH, *Privatmitth.*). — $(Cod.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Orangegelbe Krystallkörner; löslich, unter Zersetzung, in heifsem Wasser. Krystallisirt, aus verd. Lösungen, mit $6H_2O$ (G.). — $C_{18}H_{21}NO_3.HCl.AuCl_3$. Gelber, flockiger Niederschlag (G.). — Cod.HBr + $2H_2O$. Vierseitige Prismen. Löst sich in 82,5 Thln. Wasser bei 15° (DOTT, *J.* 1884, 1389). — Cod.HJ + H_2O. Lange Nadeln (aus Alkohol); löslich in 60 Thln. kalten Wassers. Krystallisirt, aus Wasser, mit H_2O (GÖHLICH, *Privatmitth.*). Das entwässerte Salz schmilzt bei 266° (G.). — $Cod.HJ.J_2$. Trikline, violette Krystalle; im durchfallenden Lichte rubinroth (ANDERSON, *J.* 1850, 429; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 439). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $Cod.HJ.J_4$. Grünlichgraue, unbeständige Nadeln (JÖRGENSEN). — $Cod.HNO_3$. Kleine Prismen. — $Cod.H_2S_2O_3 + 5H_2O$. Rhombische Prismen. Löslich in 18 Thln. kalten Wassers (HOW, *J.* 1855, 571). — $Cod_2.H_2SO_4 + 5H_2O$. Rhombische Prismen; löslich in 30 Thln. kalten Wassers. In wässriger Lösung ist α_j = 101,2° (HESSE). — $(Cod.)_2.H_2CrO_4$ (PLUGGE, *J.* 1887, 2176). Krystallisirt mit $5H_2O$ in goldgelben Nadeln (GÖHLICH). — $Cod.H_3PO_4 + 1^1/_2H_2O$. Schuppen oder kurze Prismen. — Acetat $C_{18}H_{21}NO_3.C_2H_4O_2 + 2H_2O$. Aeufserst löslich in Wasser, Alkohol und Aether (GÖHLICH). — Chloracetat $C_{18}H_{21}NO_3.C_2H_3ClO_2$. Schmelzp.: 153 bis 154° (DACCOMO, *J.* 1884, 1385). — Dichloracetat $C_{18}H_{21}NO_3.C_2H_2Cl_2O_2$. Schmelzp.:

156° (D.). — Trichloracetat $C_{18}H_{21}NO_3.C_2HCl_3O_2$. Schmelzp.: 93° (D.). — Trichlorbutyrat $C_{18}H_{21}NO_3.C_4H_5Cl_3O_2$. Schmelzp.: 173° (Daccomo, *J.* 1884, 1385). — Chlorcrotonat $C_{18}H_{21}NO_4.C_4H_5ClO_2$. Schmelzp.: 171° (D.). — Dibrompyruvat $C_{18}H_{21}NO_3.C_3H_2Br_2O_3$. Schmelzp.: 70° (D.). — Oxalat $(C_{18}H_{21}NO_3)_2.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Kurze Prismen; löslich bei 15,5° in 30 Thln. Wasser. — Rhodanid $C_{18}H_{21}NO_3.CNHS$. Nadeln. — Salicylat $C_{18}H_{21}NO_3.C_7H_6O_3$ (Amorph) (G.).

Cyanid $C_{18}H_{21}NO_3(CN)_2$. *D.* Durch Einleiten von Cyangas in eine koncentrirte, alkoholische Lösung von Codeïn (Anderson). — Dünne, sechsseitige Blättchen (aus Aether-Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leichter in wässrigem Alkohol. Die Lösung scheidet, beim Verdunsten, Codeïn ab. Verbindet sich mit Säuren zu schwer löslichen Salzen, die sich rasch zersetzen unter Entwickelung von NH_3 und CNH (Anderson).

Chlorcodeïn $C_{18}H_{20}ClNO_3 + 1^1/_2H_2O$. *D.* Durch Eintragen von $KClO_3$ in eine auf 65—70° erwärmte salzsaure Lösung von Codeïn (Anderson). — Silberglänzendes Krystallpulver. Schmelzp.: 170° (Gerichten, *A.* 210, 114). Wenig löslich in Aether und heifsem Wasser, leicht in starkem Alkohol, sehr leicht in Ammoniak. Giebt mit PCl_5 eine Base $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$, die verschieden ist von der S. 907 beschriebenen (G.). — $(C_{18}H_{20}ClNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — $(C_{18}H_{20}ClNO_3)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Kurze Prismen.

Bromcodeïn $C_{18}H_{20}BrNO_3$. *D.* Man versetzt in Wasser suspendirtes Codeïn so lange mit Bromwasser, bis der entstehende Niederschlag von Bromcodeïndibromid nur noch langsam in Lösung geht. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich ein Theil des Bromcodeïnsalzes aus; den Rest gewinnt man durch Verdunsten. Das Salz wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Beim Stehen der Lösung krystallisirt dann allmählich freies Bromcodeïn aus (Gerichten, *A.* 210, 111). — Krystallirt aus wässrigem Alkohol, mit $^1/_2$ oder $1^1/_2H_2O$, in Nadeln. Schmelzp.: 161—162° (G.). Sehr leicht löslich in NH_3; kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_{18}H_{20}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, unlöslicher Ntederschlag. — $C_{18}H_{20}BrNO_3.HBr + H_2O$. Kleine Prismen.

Tribromcodeïn $C_{18}H_{18}Br_3NO_3$. *D.* Aus Codeïn und überschüssigem Bromwasser (Anderson). — Amorph. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Bildet amorphe Salze. — $(C_{18}H_{18}Br_3NO_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Braungelbes Pulver, löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{18}H_{18}Br_3NO_3.HBr$. Amorphes, gelbes Pulver, wenig löslich in Wasser.

Dijodcodeïn $C_{18}H_{19}J_2NO_3$. *D.* Durch Versetzen einer koncentrirten Lösung von salzsaurem Codeïn mit Chlorjod (Brown, *A.* 92, 325). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. — $(C_{18}H_{19}J_2NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Gelber Niederschlag.

Nitrocodeïn $C_{18}H_{20}N_2O_5 = C_{18}H_{20}(NO_2)NO_3$. *D.* Man trägt Codeïn in erwärmte (nicht kochende) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,06) ein, erwärmt einige Zeit und fällt mit NH_3 (Anderson). — Dünne, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Aether und siedendem Wasser, reichlich in heifsem Alkohol. — $(C_{18}H_{20}N_2O_5.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbes, unlösliches Pulver. — $(C_{18}H_{20}N_2O_5)_2.H_2SO_4$. Nadeln.

Methylcodeïn. Codeïn verbindet sich sehr leicht mit Methyljodid. Die Verbindung $C_{18}H_{21}NO_3.CH_3J$ krystallisirt aus heifsem Wasser, bei raschem Abkühlen, mit $2H_2O$ (Hesse, *A.* 222, 215), in seideglänzenden Nadeln; bei langsamem Abkühlen entstehen wasserfreie, durchsichtige Krystalle (Grimaux, *A. ch.* [5] 27, 276). Zersetzt sich, beim Erhitzen, gegen 270°; für die Lösung in absol. Alkohol ist bei c = 1,14 $[\alpha]_D = -81{,}9°$ (Knorr, *B.* 27, 1149). Fast unlöslich in Alkohol; schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert mit Ag_2O eine stark kaustische Base, die beim Kochen in Methocodeïn $C_{19}H_{23}NO_3$ übergeht. Beim Kochen von Codeïnmethyljodid mit alkoholischer Kalilauge entweicht Dimethyläthylamin, neben wenig Trimethylamin (Skraup, *M.* 10, 733). — $C_{18}H_{21}NO_3.CH_3Cl + H_2O$. Grofse, rhombische Prismen (Hesse). — $(C_{18}H_{21}NO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, der sich bald in kleine, orangerothe Krystalle umsetzt, die in kaltem Wasser wenig löslich sind (H.). — $(C_{18}H_{21}NO_3.CH_3)_2.SO_4 + 4H_2O$. Körnige, rhombische Krystalle. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in Weingeist. In wässriger Lösung bei p = 5°, t = 15° ist $[\alpha]_D = -130{,}1°$ (H.).

Methocodeïn, Methylmorphimethin $C_{19}H_{23}NO_3 = CH_3O.C_{10}H_5\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\CH.CH\end{matrix}\right\rangle CH.O.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$. a. α-Derivat. *B.* Beim Kochen von Codeïnmethyljodid mit Alkalien oder Erden (Grimaux, *A. ch.* [5] 27, 276; Hesse, *A.* 222, 218; Knorr, *B.* 27, 1149). — *D.* Man kocht Codeïnmethyljodid mit (etwas mehr als 1 Mol.) Kali, versetzt die noch heifse Lösung mit Benzin und schüttelt die Benzinlösung mit Essigsäure. Die

essigsaure Lösung wird mit NaCl gesättigt, das ausgefällte Hydrochlorid aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt und dann mit Natronlauge und Aether behandelt (HESSE). — Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in wasserfreien Prismen, aus heifsem Wasser mit $1H_2O$. Schmelzp.: 118,5°. Für die Lösung in Alkohol (von 97 %) und bei p = 4 und t = 15° ist $[\alpha]_D = -208,6°$ (H.); — 212° (KNORR, *B.* 27, 1146). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol. Löst sich, frisch gefällt, ziemlich leicht in Aether, im krystallisirten Zustande jedoch schwer. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe, die beim Erwärmen blau wird. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, die Verbindung $C_{17}H_{14}O_3$ (S. 908), Dimethylamin (KNORR, *B.* 22, 185), Oxyäthyldimethylamin $OH.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$ und β-Methylmorphimethin (KNORR, *B.* 22, 1113). Beim Einleiten von HCl-Gas in α Methylmorphimethin bei 180° entstehen zunächst Dioxyphenanthrenmethyläther, dann Dioxyphenanthren, CH_3Cl und β-Methylmorphimethin. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Phenanthren. Das Hydrochlorid löst sich in Vitriolöl mit kaffeebrauner Farbe, die beim Erwärmen violett und dann an der Luft intensiv blau wird. — $C_{19}H_{23}NO_3.HCl + 2H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 102—104°. Löslich bei 18° in 10,8 Thln. Wasser, sehr leicht in Alkohol, schwer in NaCl. — $(C_{19}H_{23}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Jodmethylat $C_{19}H_{23}NO_3.CH_3J + \frac{1}{2}H_2O$ entsteht sofort beim Auflösen von Methocodeïn in Holzgeist + Methyljodid (HESSE, *A.* 222, 224). Es krystallisirt in schiefen Prismen. Schmelzp.: 245°; für die Lösung in Alkohol bei c = 1,4 ist $[\alpha]_D = -94,6°$ (KNORR, *B.* 27, 1146). Löst sich sehr leicht in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Durch Kochen mit Natronlauge geht es in das β-Jodid über. — Die freie Base erhält man aus dem β-Sulfat mit Baryt. Sie krystallisirt in farblosen Blättchen oder platten Nadeln. Unlöslich in Aether, leicht löslich in starkem Alkohol und daraus durch Wasser fällbar. Reagirt stark alkalisch. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Zersetzt sich in der Wärme unter Entbindung von Trimethylamin und Bildung des Phenanthrenchinonderivates $C_{15}H_{10}O_2$ (s. S. 443). — $C_{19}H_{23}NO_3.CH_3Cl$. *D.* Aus dem Jodid mit AgCl. — Amorph. — $(C_{19}H_{23}NO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 8H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser.

b. β-Derivat. Beim Erhitzen von α-Methylmorphimethin mit Essigsäureanhydrid; beim Einleiten von HCl in α-Methylmorphimethin bei 180° (KNORR, *B.* 22, 1113; 27, 1148). — Oel. Für die Lösung in Alkohol (von 99 %) ist bei c = 3,75 $[\alpha]_D = +437,3°$) (KN., *B.* 27, 1146). — Das Hydrochlorid ist in Wasser leicht löslich. — Das Tartrat ist in Alkohol leicht löslich.

Jodmethylat $C_{19}H_{23}NO_3.CH_3J$. *B.* Beim Kochen von α-Methylmorphimethin-Jodmethylat mit Natronlauge (HESSE). Man verdünnt die Lösung mit etwas Wasser und fällt mit KJ. — Feine Krystalle. Schmelzp.: 297°; für die Lösung in absol. Alkohol ist bei c = 1,25 $[\alpha]_D = +227,4°$ (KNORR, *B.* 27, 1146). In Wasser viel weniger löslich als das α-Jodmethylat. Sehr schwer löslich in Alkohol. — $C_{19}H_{23}NO_3.CH_3Cl + \frac{1}{2}H_2O$. Strahligkrystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt Vitriolöl purpurviolett. — $(C_{19}H_{23}NO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbener Niederschlag, der aus kleinen, glänzenden Nadeln besteht Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{19}H_{23}NO_3.CH_3)_2.SO_4$. — *D.* Aus dem Jodmethylat mit Ag_2SO_4. — Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Aethylcodeïn. Das Jodid $C_{18}H_{21}NO_3.C_2H_5J$ wird durch Erhitzen von Codeïn mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° dargestellt (How, *A.* 88, 339). — Es krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln und löst sich leicht in kaltem Wasser. Von Alkalien wird es in der Kälte nicht angegriffen. Mit Ag_2O liefert es die stark alkalische, freie Base $C_{18}H_{21}NO_3.C_2H_5(OH)$. Dieselbe geht, beim Abdampfen der wässrigen Lösung, in Aethocodeïn $C_{18}H_{20}NO_3.C_2H_5$ über, welches sich sehr energisch mit Methyljodid verbindet. Das entstandene Additionsprodukt $C_{18}H_{20}NO_3(C_2H_5).CH_3J$ liefert mit Ag_2O eine Base, die beim Erhitzen auf 130° in das Phenanthrenchinonderivat $C_{15}H_{10}O_2$ (s. S. 443) und Methyläthylpropylamin zerfällt (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* 15, 1486). $C_{18}H_{20}NO_3(C_2H_5).CH_3(OH) = C_{15}H_{10}O_2 + N(CH_3)(C_2H_5)C_3H_7 + 2H_2O$.

Aethylbromcodeïn. Bromcodeïn verbindet sich bei 100° mit Aethyljodid zu der Verbindung $C_{18}H_{20}BrNO_3.C_2H_5J$, aus welcher Ag_2O die freie Base $C_{18}H_{20}BrNO_3.C_2H_5(OH)$ abscheidet, welche, beim Abdampfen der wässrigen Lösung, in das in langen Nadeln krystallisirende Aethobromcodeïn $C_{18}H_{19}BrNO_3.C_2H_5$ übergeht. Dieses löst sich leicht in Säuren und wird aus dieser Lösung durch freie und kohlensaure Alkalien gefällt. Es verbindet sich leicht mit Methyljodid zu der Verbindung $C_{18}H_{19}BrNO_3(C_2H_5).CH_3J$, aus welcher Ag_2O die freie Base $C_{18}H_{19}BrNO_3(C_2H_5).CH_3(OH)$ abscheidet. Letztere liefert beim Erhitzen ein Derivat $C_{15}H_9BrO_2$ des Phenanthrenchinons (GERICHTEN, SCHRÖTTER, *B.* 15, 1485). $C_{18}H_{19}BrNO_3(C_2H_5).CH_3(OH) = C_{15}H_9BrO_2 + N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7) + 2H_2O$.

Dicodeïnäthylenbromid $2C_{18}H_{21}NO_3 + C_2H_4.Br_2 + 4H_2O$. *B.* Man erhitzt 3 g entwässertes Codeïn mit 9 g $C_2H_4.Br_2$ 4 Stunden lang auf 100° (GÖHLICH, *Privatmitth*). — Trimetrische (STANGE) Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 177—179° zu einer rothen Flüssigkeit. Für eine Lösung von 0,981 g in 30 ccm H_2O ist $[\alpha]_D = -97°$. Leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. — $2C_{18}H_{21}NO_3 + C_2H_4.Cl_2 + 4H_2O$. *D.* Aus dem Bromid mit AgCl (G.). — Nadeln. Das entwässerte Salz schmilzt bei 182—192° unter Zersetzung. — $2C_{18}H_{21}NO_3 + C_2H_4.Cl_2 + PtCl_4 + 7H_2O$. Amorpher Niederschlag.

Acetylcodeïn $C_{20}H_{23}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3$. *B.* Beim Erhitzen von Codeïn mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid (WRIGHT, *Soc.* 27, 1031). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 133,5° (HESSE, *A.* 222, 212). Wenig löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wenig löslich in NH_3 und Soda, leichter in Kalilauge. Wird von kochendem Wasser nur langsam verseift. — $C_{20}H_{23}NO_4.HCl + 2H_2O$. Krystallinisch. — $(C_{20}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, gelber Niederschlag.

Methylderivat $C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3.CH_3Cl + 2H_2O$. *B.* Aus Codeïnmethylchlorid und Essigsäureanhydrid bei 85° (HESSE, *A.* 222, 217). — Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt aus Essigsäureanhydrid in wasserfreien, derben, länglichen, rechtwinkeligen Tafeln. — $(C_{20}H_{23}NO_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Blassgelber, krystallinischer Niederschlag.

Acetylmethocodeïn $C_{21}H_{25}NO_4 = C_{17}H_{16}(CH_3)_2(C_2H_3O)NO_3$. a. α-Acetylmethylmorphimetin. *D.* Man erwärmt Methocodeïn mit Essigsäureanhydrid auf 85°, versetzt mit Wasser, übersättigt mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus (HESSE, *A.* 222, 222). — Glänzende Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 66°. Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei c = 2,7 $[\alpha]_D = -96,3°$ (KNORR, *B.* 27, 1146). Bräunt sich bei 100°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in eiskaltem Aether, wenig in Wasser, unlöslich in Kalilauge. Wird durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge leicht zerlegt in Essigsäure und Methocodeïn. — $C_{21}H_{25}NO_4.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Atlasglänzende Blättchen. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem. — $(C_{21}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe, glänzende Blättchen. — $C_{21}H_{25}NO_4.HNO_3 + 3H_2O$. Atlasglänzende, längliche Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $(C_{21}H_{25}NO_4)_2.SO_4 + 8H_2O$. Altlasglänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Methylderivate. Chlorid $C_{21}H_{25}NO_4.CH_3Cl + 2\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus α-Methocodeïnchlormethylat $C_{17}H_{17}(CH_3)_2NO_3.CH_3Cl$ und Essigsäureanhydrid (HESSE, *A.* 222, 225). — Lange, atlasglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser. Löst sich in Vitriolöl mit braunrother Farbe, die beim Erwärmen blau wird. Giebt an kochende, alkoholische Kalilauge Essigsäure ab. Verliert bei 100° $2H_2O$. — $(C_{21}H_{25}NO_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — $C_{21}H_{25}NO_4.CH_3J$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 207°. Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei c = 0,6 $[\alpha]_D = -73,9°$ (KNORR, *B.* 27, 1146).

b. β-Acetylmethylmorphimethin. Amorph. Leicht löslich in Aether (KNORR, *B.* 27, 1146). Für die Lösung in Alkohol ist bei c = 0,8 $[\alpha]_D = +413,9°$.

Chlormethylat. *B.* Aus dem β-Methylmorphimethinchlorid $C_{17}H_{17}(CH_3)_2NO_3.CH_3Cl$ und Essigsäureanhydrid (HESSE, *A.* 222, 229). — Amorph. — $(C_{21}H_{25}NO_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, pulveriger Niederschlag. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{25}NO_4.CH_3J$. Amorph. Für die Lösung in absol. Alkohol ist bei c = 0,6 $[\alpha]_D = +257,6°$ (KNORR, *B.* 27, 1147).

Aethylderivat $C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle, sehr wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 318). — $C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3.C_2H_5Cl + \frac{1}{2}H_2O$. Krusten. — $[C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3.C_2H_5Cl]_2.PtCl_4$.

Propionylcodeïn $C_{21}H_{25}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_3H_5O)NO_3$. *D.* Aus Codeïn und Propionsäureanhydrid (HESSE, *A.* 222, 212). — Scheidet sich aus den Lösungen als Firniss aus. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit bläulicher Farbe, die auf Zusatz von sehr wenig Eisenchlorid blau wird. Wird durch heifse, alkoholische Kalilauge leicht verseift. — $C_{21}H_{25}NO_4.HCl + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Alkohol. — $(C_{21}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{25}NO_4.HJ + H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; fast unlöslich in koncentrirter Kochsalzläsung. — Oxalat $(C_{21}H_{25}NO_4)_2.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Kleine Blättchen.

Butyrylcodeïn $C_{22}H_{27}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_4H_7O)NO_3$. *D.* Aus Codeïn und Buttersäure oder Buttersäureanhydrid (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 15). — Amorph. — $C_{22}H_{27}NO_4.HCl + 3H_2O$. Krystalle. — $(C_{22}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{18}H_{20}(C_4H_7O)NO_3.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 321).

Benzoylcodeïn $C_{25}H_{25}NO_4 = C_{18}H_{20}(C_7H_5O)NO_3$. *B.* Aus Codeïn und Benzoësäureanhydrid (BECKETT, WRIGHT). — Krystalle (aus Aether). Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — $C_{25}H_{25}NO_4.HCl + H_2O$. Krystallinisch. — $(C_{25}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylderivat $C_{18}H_{20}(C_7H_5O)NO_3.C_2H_5J + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle.

Succinylcodeïn $C_{22}H_{25}NO_6 + 5H_2O = C_{18}H_{20}(C_4H_5O_3)NO_3 + 5H_2O$. *D.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Codeïn mit 2 Thln. Bernsteinsäure auf 180° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 689). — Krystalle (aus Weingeist). Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Alkalien und Säuren. Verbindet sich mit Säuren und Basen; die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig; das Baryumsalz wird durch CO_2 völlig zersetzt. — $C_{22}H_{25}NO_6.HCl + H_2O$. Krystalle, mäßig löslich in Wasser. — $(C_{22}H_{25}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag.

Camphorylcodeïn $C_{28}H_{35}NO_6 + 4H_2O = C_{18}H_{20}(C_{10}H_{15}O_3)NO_3 + 4H_2O$. *B.* Aus Codeïn und Camphersäure bei 180° (BECKETT, WRIGHT). — Krystalle (aus wässrigem Alkohol); scheidet sich aus Alkohol von 80% mit $3H_2O$ aus. — $C_{28}H_{35}NO_6.HCl + 3H_2O$. Krystalle (aus wässrigem Alkohol). — $(C_{28}H_{35}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. Gelatinöser Niederschlag.

Codeïnviolett $C_{26}H_{31}N_3O_4 = C_{18}H_{21}NO_4.N.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *B.* Man kocht 300 Stunden lang 15 g Codeïn mit 10 g salzsaurem p-Nitrosodimethylanilin und 1 l Alkohol (von 93°) (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 6, 905). Man lässt erkalten, filtrirt, verdunstet das Filtrat und kocht den Rückstand mit Wasser aus. Den wässrigen Auszug schüttelt man mit Fuselöl, welches das Codeïnviolett aufnimmt. — Amorphe, goldkäferfarbige Maſse. Färbt Seide und Wolle direkt. — $C_{26}H_{31}N_3O_4.2HCl.PtCl_4$.

Dicodeïn $(C_{18}H_{21}NO_3.H_2O)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Codeïn mit Phosphorsäure auf 200° (WRIGHT, *Soc.* 25, 506) oder mit Oxalsäure auf 140—150° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 696).. — Wird aus der Lösung der Salze durch Soda sofort gefällt (während Codeïn erst nach einiger Zeit ausfällt) als ein amorphes Pulver. Kann auch (aus Aether) krystallisirt erhalten werden (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 312). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, das Salz $C_{72}H_{88}ClN_4O_{11}.4HCl$. — $(C_{18}H_{21}NO_3.HCl + 3H_2O)_2$. Krystalle.

Acetyldicodeïn $[C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3]_2$. Amorph. — $(C_{20}H_{23}NO_4.HCl + 2\frac{1}{2}H_2O)_2$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_{20}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch.

Tricodeïn $(C_{18}H_{21}NO_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Codeïn mit Schwefelsäure (WRIGHT, *Soc.* 25, 507) oder von salzsaurem Codeïn mit Chlorzink (WRIGHT, *Soc.* 27, 101). — Amorph; löslich in Aether und Alkohol. Bildet amorphe Salze. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, Apocodeïn.

Tetracodeïn $(C_{18}H_{21}NO_3)_4$. *B.* Beim Erhitzen von Codeïn mit Phosphorsäure (WRIGHT, *Soc.* 25, 506) oder mit $ZnCl_2$ (?) (WRIGHT, *Soc.* 27, 107). Wird am leichtesten rein erhalten durch dreistündiges Kochen einer Lösung von wasserfreiem Codeïn in Benzol mit trockenem Natriumäthylat (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 324). — Amorph, unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung. Das salzsaure Salz ist amorph; zerfließlich.

Acetyltetracodeïn $[C_{18}H_{20}(C_2H_3O)NO_3]_4$. Amorph. Löslich in Alkohol, unlöslich in verdünnter Salzsäure.

Tartryltetracodeïn (?). *B.* Beim Erhitzen von Codeïn mit Weinsäure auf 180 bis 190° (B., W., *Soc.* 28, 695). — Unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure.

Pseudocodeïn $CH_3O.C_{17}H_{18}NO_2 + H_2O$. *B.* Nebenprodukt der Darstellung von Apocodeïn (MERCK, *B.* 24 [2] 643). Bei 2stündigem Erwärmen, auf dem Wasserbade, von Codeïn mit überschüssiger Schwefelsäure (gleiche Vol. Vitriolöl und Wasser) (GÖHLICH, *Privatmitth.*). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Krystallisirt, aus Ligroïn, in wasserfreien Warzen. Wird, aus den Salzen, durch Soda, amorph gefällt. Schmelzp.: 178—180°; $[\alpha]_D = -91°4'$. Schwer löslich in Aether. HJ spaltet 1 Mol. CH_3J ab. Liefert kein Acetylderivat. — $C_{18}H_{21}NO_3.HCl$. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 217—218°. Schwer löslich in Wasser. — $2(C_{18}H_{21}NO_3.HCl) + 3HgCl_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $(C_{18}H_{21}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 214°. — $C_{18}H_{21}NO_3.HCl.AuCl_3 + 3H_2O$. Orangegelber, amorpher Niederschlag (G.). — $C_{18}H_{21}NO_3.HBr + H_2O$. Feine Nadeln (G.). — $(C_{18}H_{21}NO_3.HCl)_2.H_2S_2O_4 + 2H_2O$. Blättchen (G.). — Pikrat $C_{18}H_{21}NO_3.C_6H_3N_3O_7$. Zersetzt sich bei 209—210°.

Chlorocodid $C_{18}H_{20}ClNO_2$. *B.* Bei 12—15stündigem Erhitzen von 1 Thl. Codeïn mit 10—15 Thln. koncentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 364). $C_{18}H_{21}NO_3 + HCl = C_{18}H_{20}ClNO_2 + H_2O$. Beim Behandeln von Codeïn mit PCl_5 in der Kälte (GERICHTEN, *A.* 210, 107). — *D.* Man trägt allmählich und unter Abkühlen 10 g bei 100° getrocknetes, fein pulverisirtes Codeïn in ein Gemisch aus 10 g

PCl_5 und 50 ccm $CHCl_3$ ein, lässt 1 Tag lang stehen und gieſst dann in viel Wasser. Man filtrirt, fällt das Filtrat mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Ligroïn um (GÖHLICH, *Privatmitth.*). — Perlmutterglänzende Blätter (aus Ligroïn). Schmilzt bei 147 bis 148° zu einer braunrothen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig in Ligroïn. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120° entsteht Apocodeïn $C_{18}H_{19}NO_2$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° wird Codeïn regenerirt. Wird von rauch. HCl bei 140° in CH_3Cl und Apomorphin zerlegt. — $(C_{18}H_{20}ClNO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, leicht zersetzlicher Niederschlag. Wird bei 100° braunschwarz (GERICHTEN). — $C_{18}H_{20}ClNO_2.HCl.AuCl_3$. Gelber, amorpher Niederschlag. Schmilzt bei 171—172° unter Zersetzung. — $C_{18}H_{20}ClNO_2.HCl$. Amorph (M., W.).

Base $C_{18}H_{19}Cl_2NO_2$. *B.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Codeïn in der Wärme (GERICHTEN). — *D.* Man zerreibt (1 Mol.) Codeïn (bei 110° getrocknet) mit (2—3 Mol.) PCl_5, trägt das Gemisch in $POCl_3$ ein und erhält es auf 60—70°. Dann wird die Masse vorsichtig in Wasser gegossen, die stets kalt gehaltene Flüssigkeit mit NH_3 gefällt, der Niederschlag in HCl gelöst und mit NH_3 gefällt. Man löst ihn dann in möglichst wenig HCl, koncentrirt die Lösung stark auf dem Wasserbade, krystallisirt das ausgeschiedene Salz aus Wasser um und zerlegt es durch NH_3. Die freie Base wird über H_2SO_4 getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Derbe, diamantglänzende, rhombische (?) Prismen. Schmilzt bei 196—197° zu einer braunen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwerer in Ligroïn. — Das salzsaure Salz krystallisirt in wasserhaltigen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser schwerer löslich als salzsaures Codeïn. Bei 160—170° zersetzt es sich unter Abgabe von HCl. — $(C_{18}H_{19}Cl_2NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus kochendem, salzsäurehaltigem Wasser).

Bromocodid $C_{18}H_{20}BrNO_2$. *B.* Entsteht, neben Desoxycodeïn und Bromtetracodeïn, beim Erwärmen von Codeïn mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) auf 100° (WRIGHT, *J.* 1871, 777). Man fällt die Lösung mit Soda und behandelt den Niederschlag mit Aether, welcher Bromtetracodeïn ungelöst lässt. — Sehr unbeständig. — $C_{18}H_{20}BrNO_2.HBr$. Gummiartig.

Desoxycodeïn $C_{18}H_{21}NO_2$. *B.* Siehe Bromocodid (WRIGHT). — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Färbt sich rasch an der Luft. — $C_{18}H_{21}NO_2$. HBr. Kleine Krystalle.

Bromtetracodeïn $C_{72}H_{83}BrN_4O_{12}$. *B.* Siehe Bromocodid (WRIGHT). — Färbt sich an der Luft rasch dunkel. Das Salz $C_{72}H_{83}BrN_4O_{12}.4HBr$ wird durch Fällen mit koncentrirter Säure erhalten. Behandelt man das rohe Bromtetracodeïn mit starker Salzsäure, so fällt salzsaures Chlortetracodeïn $C_{72}H_{83}ClN_4O_{12}.4HCl$ aus. Durch Einwirkung von HBr entstehen aus Bromtetracodeïn Methylbromid und **Bromtetramorphin** $C_{68}H_{75}BrN_4O_{12}$. Dieses giebt mit Salzsäure erst die Verbindung $C_{70}H_{79}ClN_4O_{12}.4HCl$ und dann Chlortetracodeïn.

Base $C_{18}H_{19}ClBrNO_2$. *B.* Aus Bromcodeïn und PCl_5 (GERICHTEN, *A.* 210, 113). Man verfährt wie bei der Darstellung der Base $C_{18}H_{20}ClNO_2$ (s. oben). — Derbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht allmählich eine grünbraune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser blau und auf Zusatz von Alkali grün wird. Das salzsaure Salz ist ein zäher Syrup, der bei längerem Stehen zu einer glasigen Masse eintrocknet. — $(C_{18}H_{19}ClBrNO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus orangegelben Flocken bestehend.

Desoxymorphin $C_{17}H_{19}NO_2$. *B.* Entsteht, neben CH_3Br und Bromtetramorphin, bei der Einwirkung von HBr auf Bromcodeïn (WRIGHT). — Gleicht ganz dem Desoxycodeïn.

Codeïn und HJ. Durch Erhitzen von Codeïn mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 100° entsteht das Salz $C_{68}H_{86}J_2N_4O_{12}.4HJ$ und bei 110—115°: $C_{68}H_{82}J_2N_4O_{10}.4HJ$. Diese Salze liefern mit Soda oder Wasser: $C_{68}H_{81}JN_4O_{10}.4HJ$ und $C_{68}H_{80}N_4O_{10}.4HJ$. Letztere Verbindung wird von HJ in $C_{68}H_{107}J_3N_4O_{22}.4HJ$ übergeführt. Bei 135° entsteht aus Codeïn, HJ und Phosphor: $C_{68}H_{82}J_2N_4O_6.4HJ$, aus welchem $C_{68}H_{88}N_4O_{10}.4HJ$, $C_{68}H_{89}JN_4O_{10}.4HJ$, $C_{68}H_{103}J_3N_4O_{16}.4HJ$ sich darstellen lassen (WRIGHT).

Apocodeïn $C_{18}H_{19}NO_2$. *B.* Bei 15 Minuten langem Erhitzen von salzsaurem Codeïn mit einer überschüssigen, koncentrirten Chlorzinklösung auf 170—180° (MATTHIESSEN, BURNSIDE, *A.* 158, 131). Beim Erkalten scheidet sich salzsaures Apocodeïn aus. — Amorphe, gummiartige Masse. Löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$; fast unlöslich in Wasser. — $C_{18}H_{19}NO_2.HCl$. Amorph; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure. — $(C_{18}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Amorpher Niederschag (GÖHLICH, *Privatmitth.*).

Codäthylin, Morphinäthyläther $C_{19}H_{23}NO_3 + H_2O = C_{17}H_{18}NO_2.OC_2H_5 + H_2O$. *B.* Durch Erhitzen von Morphin mit (1 Mol.) Natriumäthylat und (1 Mol.) Aethyljodid (Grimaux, *A. ch.* [5] 27, 278). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 83°; erstarrt nach dem Schmelzen glasig. Löslich in 35—40 Thln. kochendem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch eisenoxydhaltige Schwefelsäure gebläut. Wird aus seinen Salzen durch Aetznatron und Soda, aber nicht durch NH_3, gefällt. Zersetzt sich schon beim Erhitzen auf 100°.

Jodmethylat $C_{19}H_{23}NO_3.CH_3J$. *D.* Aus Codäthylin und CH_3J (Gr.). — Kleine Nadeln oder gröfsere Krystalle. Liefert mit Ag_2O die freie Base, welche mit Schwefelsäure dieselbe Färbung giebt, wie Codäthylin, aber erst bei 132° schmilzt.

Dicodäthin, Morphinäthylenäther $C_{36}H_{40}N_2O_6 = C_2H_4(O.C_{17}H_{18}NO_2)_2$. *D.* Man kocht Morphin mit Natriumäthylat und Aethylenbromid (Grimaux, *A. ch.* [5] 27, 281). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 200°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Wird durch eisenoxydhaltige Schwefelsäure gebläut.

Acetylmethyldioxyphenanthren $C_{17}H_{14}O_3 = CH_3O.C_{14}H_8.OC_2H_3O$. *B.* Entsteht aus Codeïnjodmethylat mit Essigsäureanhydrid und Silberacetat wie das Diacetat $C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$ (Bd. II, S. 1000) aus Morphinjodmethylat (O. Fischer, Gerichten, *B.* 19, 794). Entsteht auch beim Kochen von Methocodeïn $C_{19}H_{23}NO_3$ (S. 904) mit Essigsäureanhydrid (F., G.). $C_{19}H_{23}NO_3 + (C_2H_3O)_2O = C_{19}H_{22}NO_3.C_2H_3O + C_2H_4O_2$ und $C_{19}H_{22}NO_3.C_2H_3O = C_{17}H_{14}O_3 + OH.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Sublimirt unzersetzt. Sehr wenig löslich in Wasser oder Alkalien. Liefert mit alkoholischem NH_3 den Methyläther $CH_3O.C_{14}H_8.OH$ der Verbindung $C_{14}H_8(OH)_2$ (?) (s. Bd. II, S. 1000).

Dieses Acetylmethyldioxyphenanthren ist identisch mit dem Methylätheracetat s. Bd. II, S. 1000 Z. 22 v. o. und gehört dorthin.

3. **Hydrocotarnin** $C_{12}H_{15}NO_3 + {}^1/_2 H_2O = CH_2\left\langle{}^{O}_{O}\right\rangle C_6H(OCH_3)\left\langle{}^{CH_2.N.CH_3}_{CH_2.\dot{C}H_2}\right. + {}^1/_2 H_2O$.

V. Im Opium (Hesse, *A. Spl.* 8, 326). — *B.* Beim Behandeln von Cotarnin $C_{12}H_{18}NO_3$ mit Zink und Salzsäure (Beckett, Wright, *Soc.* 28, 577); entsteht, neben etwas Mekonin, beim Behandeln von Narkotin mit Zn und HCl; auch bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein und H_2SO_4 entsteht etwas Hydrocotarnin (B., W.). — *D.* Aus Opium — siehe Thebaïn. Aus Cotarnin. Man trägt Zinkgranalien in eine verdünnte, kalte, salzsaure Lösung von Cotarnin ein, übersättigt nach einigen Tagen mit NH_3 und schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 50° (H.); 55° (B., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. Löst sich mit gelber Farbe in Vitriolöl; beim Erwärmen wird die Lösung intensiv carmoisinroth und zuletzt schmutzig rothviolett. Wird von Oxydationsmitteln (Eisenchlorid, Braunstein oder $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4) in Cotarnin zurückverwandelt. Mit Brom entstehen Mono- und Tribromhydrocotarnin. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen (B., W., *Soc.* 29, 170). Mit Opiansäure und Vitriolöl entsteht Isonarkotin. Mit Bromopiansäure (+ H_2SO_4) entsteht Bromisonarkotin. Mit Phtalaldehydsäure entsteht Hydrocotarninphtalid.

Salze: Hesse. — $C_{12}H_{15}NO_3.HCl + 1^1/_2 H_2O$. Lange Prismen, äufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{12}H_{15}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag, der sich bald in orangerothe Prismen umsetzt. — $C_{12}H_{15}NO_3.HBr + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle; viel weniger in Wasser löslich als das salzsaure Salz (Reindarstellung von Hydrocotarnin) (Wright, *Soc.* 32, 529). — $C_{12}H_{15}NO_3.HJ$. Kurze, gelbliche Prismen. Löslich bei 18° in 50,6 Thln. Wasser.

Aethylhydrocotarnin (Beckett, Wright, *Soc.* 29, 165). Die Verbindung $C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Hydrocotarnin mit C_2H_5J und absolutem Alkohol auf 100°. Sie bildet Blättchen, die sich schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol lösen. Durch Schütteln mit Ag_2O erhält man daraus das stark alkalische Aethylhydrocotarnin. Dasselbe giebt mit C_2H_5J wieder das Jodür $C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5J$. — $C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5Cl$. — $(C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. — Carbonat $(C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5)_2.CH_2O_3 + 4H_2O$. Krystalle; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Bromhydrocotarnin $C_{12}H_{14}BrNO_3$. *B.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Bromwasser in eine wässrige Lösung von bromwasserstoffsaurem Hydrocotarnin. Beim Behandeln von Bromcotarnin mit Zink und Salzsäure (Wright, *Soc.* 32, 531). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 76—78° (kor.). — $(C_{12}H_{14}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch. — $C_{12}H_{14}BrNO_3.HBr$. Krystalle.

Dibromhydrocotarnin $C_{12}H_{13}Br_2NO_3$. Das HBr-Salz scheidet sich aus beim Vermischen einer Lösung von bromwasserstoffsaurem Cotarnin mit Brom (Wright, *Soc.* 32, 543).

Hydrocotarninphtalid $C_{20}H_{19}NO_5 = C_6H_4\langle{}^{CO>O}_{CH\ C_{12}H_{14}NO_3}$. B. Beim Eintragen, unter Abkühlen, eines Gemenges (1 Thl.) aus Phtalaldehydsäure und Hydrocotarnin in (2,5 Thln.) Schwefelsäure (von 73%) (LIEBERMANN, *B.* 29, 186). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 193°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. — $(C_{20}H_{19}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbliche Flocken. — $C_{20}H_{19}NO_5.HJ$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Oxybenzylhydrocotarnin $C_{19}H_{21}NO_4 = C_6H_5.CH(OH).C_{12}H_{14}NO_3$. *B.* Aus Benzaldehyd, Hydrocotarnin und H_2SO_4 (von 73%) (LIEBERMANN, *B.* 29, 2045). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch $POCl_3$ nicht verändert.

4. **Thebaïn** $C_{19}H_{21}NO_3 = C_{17}H_{15}NO(OCH_3)_2$ (ANDERSON, *A.* 86, 184; HESSE, *A.* 153, 61). *D.* Die Mutterlauge von der Darstellung des salzsauren Morphins (nach GREGORY) wird mit NH_3 versetzt. Hierdurch fallen Narkotin und Thebaïn nieder, während Narceïn gelöst bleibt. Den Niederschlag löst man in Alkohol und krystallisirt das zunächst sich ausscheidende Narkotin wiederholt aus Alkohol um. Die alkoholischen Filtrate werden verdunstet, der Rückstand mit heifser verdünnter Essigsäure behandelt und die saure Lösung mit Bleiessig bis zu alkalischer Reaktion versetzt. Hierdurch wird alles Narkotin gefällt, während Thebaïn in Lösung bleibt (ANDERSON). — Der wässrige Opiumauszug wird mit Soda oder Kalk gefällt, der Niederschlag in Aether gelöst, die Aetherlösung mit verdünnter Essigsäure geschüttelt und die saure Lösung, unter Umrühren, in überschüssige Natronlauge gegossen. Hierdurch werden Thebaïn, Papaverin u. a. Basen gefällt. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit HCl neutralisirt, mit NH_3 gefällt und die Flüssigkeit, durch Schütteln mit $CHCl_3$, von den freien Basen (Codeïn, Lanthopin, Mekonidin u. a.) befreit. Der Niederschlag von Thebaïn u. s. w. wird mit wässrigem Weingeist erwärmt, dann mit verdünnter Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion und hierauf mit dem 3fachen Volumen kochenden Wassers versetzt. Man verjagt den Alkohol durch Erwärmen auf 50°, filtrirt das Gemenge von Papaverin und Narkotin ab und fällt aus dem Filtrate, durch pulverisirte Weinsäure, Thebaïnditartrat. Das Filtrat von diesem Salze wird, in der Wärme, genau mit NH_3 neutralisirt und nach dem Erkalten mit 3% vom Gewicht des Filtrates an $NaHCO_3$ versetzt. Nach 8 Tagen giefst man die Flüssigkeit ab, fällt mit NH_3 und behandelt die Lösung und den Niederschlag mit Benzol. Aus der Benzollösung scheiden sich zunächst Cryptopin und Protopin ab. Schüttelt man dieselbe dann mit Natriumdicarbonatlösung, so fällt Laudanosin nieder, und leitet man endlich in die Benzollösung Salzsäuregas, so entsteht eine Fällung von salzsaurem Hydrocotarnin (HESSE, *A. Spl.* 8, 262). Das Thebaïnditartrat krystallisirt man aus heifsem Wasser um. — Blätter (aus wässrigem Alkohol), Prismen (aus starkem Alkohol). Schmelzp.: 193°. Nicht sublimirbar. Geschmacklos. Spec. Gew. = 1,282—1,305 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1074). Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) ist α_j = —218,64° bei 15° (HESSE, *A.* 176, 196). — Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in 140 Thln. Aether bei 10° (HESSE). 100 Thle. kaltes Fuselöl lösen 1,67 Thle., und 100 Thle. kaltes Benzol 5,27 Thle. Thebaïn (KUBLY, *J.* 1866, 823). Etwas löslich in NH_3 und Kalkmilch. Löst sich in Vitriolöl mit tiefrother Farbe. Wird durch verdünnte Mineralsäuren, schon in der Kälte, leicht zersetzt. Erhitzt man es mit verdünnter Salzsäure, so geht es in das isomere Thebenin und durch koncentrirte Säure in Thebaïcin über. Beim Erhitzen mit höchst konc. HCl (oder HBr), im Rohr, auf 90° entsteht Morphothebaïn. Mit PCl_5 entsteht ein chlorfreier indifferenter Körper (HOWARD, *B.* 17, 531). Durch HJ werden 2 Mol. CH_3J abgespalten (HOWARD, ROSER, *B.* 19, 1597). Sehr giftig (BAXT, *J.* 1867, 525). — Verhalten gegen Essigsäureanhydrid: BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 652.

Salze: HESSE. Th = $C_{19}H_{21}NO_3$. — Th.HCl + H_2O. Grofse, rhombische Prismen. Löst sich bei 10° in 15,8 Thln. Wasser. Drehungsvermögen: $[\alpha]_j$ = —(168,32—2,33. p) (HESSE, *A.* 176, 197). — $(Th.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag, der sich bald in orangefarbene Prismen umsetzt. — $(Th.)_2.H_2CrO_4$; — $(Th.)_2.H_2Cr_2O_7$ (PLUGGE, *J.* 1887, 2176). — Oxalat $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Kleine Prismen. Löslich in 9,7 Thln. Wasser bei 10°; sehr leicht in Alkohol. — $C_{19}H_{21}NO_3.C_2H_2O_4 + H_2O$. Grofse Prismen, löslich bei 20° in 44,5 Thln. Wasser. — Tartrat $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.C_4H_6O_6 + H_2O$. Prismen. Löslich bei 20° in 130 Thln. Wasser. — $(Th.)_4.H_4Fe(CN)_6$; — $(Th.)_3.H_3Fe(CN)_6$ (PLUGGE). — Salicylat $C_{19}H_{21}NO_3.C_7H_6O_3$ (PL.). — Mekonsaures Salz $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.C_7H_4O_7 + 6H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Löslich bei 20° in 130 Thln. Wasser.

Thebaïnmethyljodid $C_{19}H_{21}NO_3.CH_3J$. *B.* Aus Thebaïn, Methyljodid und Holzgeist (W. HOWARD, *B.* 17, 532). — Fällt, auf Zusatz von Aether zu der Lösung in Holzgeist, krystallinisch aus. Krystallisirt aus Weingeist, mit 1 Mol. C_2H_6O, in kurzen, dicken Prismen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

Thebaïnäthyljodid $C_{19}H_{21}NO_3.C_2H_5J$. Feine Nadeln (aus Alkohol) (Howard, *B.* 17, 532).

Bromthebaïn $C_{19}H_{20}BrNO_3$. *D.* Beim Versetzen einer Lösung von Thebaïn in HBr mit Bromwasser und Fällen der Lösung mit NH_3 (W. Howard, *B.* 17, 528). — Flockiger Niederschlag. — $C_{19}H_{20}BrNO_3.Br_4$. Gelbrother Niederschlag, erhalten durch Fällen einer Lösung von Thebaïn in HBr mit überschüssigem Bromwasser (H.).

Thebenin $C_{19}H_{21}NO_3$. *D.* Man kocht 1 Thl. Thebaïn mit 20 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,04) auf, giebt dann das gleiche Volumen kalten Wassers hinzu und krystallisirt das nach 2 Tagen ausgeschiedene salzsaure Thebenin aus essigsäurehaltigem Wasser um (Hesse, *A.* 153, 69). — Amorph. Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in kochendem Alkohol. Unlöslich in NH_3, leicht löslich in Kalilauge. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe (charakteristisch). Oxydirt sich leicht, namentlich in Gegenwart von Alkali. Wird durch Säuren rasch in Thebaïcin verwandelt. — $C_{19}H_{21}NO_3.HCl + 3H_2O$. Grofse Blätter; löslich in 100 Thln. kalten Wassers. — $(C_{19}H_{21}NO_3.HCl)_2.HgCl_2 + 2H_2O$. Sehr lange Prismen. — $(C_{19}H_{21}NO_3)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Dioxalat $C_{19}H_{21}NO_3.C_2H_2O_4 + H_2O$. Prismen; etwas löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Thebaïcin. *B.* Bei kurzem Kochen von Thebaïn oder Thebenin mit starker Salzsäure (Hesse, *A.* 153, 74). — Gelb, amorph. Unlöslich in Wasser, Ammoniak, Aether, Benzol; schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in Kalilauge. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelblauer Farbe. Die Salze sind amorph.

Morphothebaïn $C_{17}H_{17}NO_3$. *B.* Bei 10 Minuten langem Erwärmen von 1 Thl. Thebaïn mit 10—15 Thln. höchstkoncentrirter Salzsäure (oder besser HBr), im Rohr, auf 80—90° (W. Howard, *B.* 17, 529). — Wird aus der sauren Lösung, durch NH_3, als graublauer, amorpher Niederschlag gefällt, der sich aus Benzol in Krystallen ausscheidet, die bei 190—191° schmelzen. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien. Löst sich in Vitriolöl farblos auf. — Nicht giftig (Schuchhardt, *B.* 19, 1598).

Salze: Howard. — Mt = $C_{17}H_{17}NO_3$. — Mt.2HCl. Feine, seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich sofort das Salz Mt.HCl in glänzenden, kleinen Krystallen aus, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen, aber unlöslich in Alkohol sind. — Mt.HBr. Feine, seideglänzende, kurze Nadeln. — $Mt.HNO_3 + 2H_2O$. Kleine Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser. — $Mt_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Jodmethylat $C_{17}H_{17}NO_3.CH_3J$. Quadratische Tafeln (aus Essigsäure). Unlöslich in Alkohol (Howard, Roser, *B.* 19, 1598). Die durch Ag_2O aus dem Jodmethylat bereitete freie Base verliert, beim Kochen mit Wasser, Trimethylamin.

Acetylderivat $C_{19}H_{19}NO_4 = C_{17}H_{16}NO_3(C_2H_3O)$. *D.* Man erwärmt Morphothebaïnhydrobromid einige Stunden lang mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Howard, *B.* 17, 531). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 183°.

5. **Pseudomorphin, Dehydromorphin** $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$

$= \left[OH.C_6H_5\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown \dot{C}.C_9H_8(OH).N(CH_3)\end{matrix}\right]_2$ (Hesse, *A.* 141, 87; *A. Spl.* 8, 267; *A.* 222, 234). — *V.* Im Opium. — *B.* Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Morphin mit Silbernitrit auf 60° (Schützenberger, *Bl.* 4, 176); beim Behandeln von Morphin mit rothem Blutlaugensalz und Kali, $KMnO_4$, und auch beim Stehen einer ammoniakalischen Morphinlösung an der Luft (Polstorff, *B.* 13, 86, 91, 92; vgl. Pelletier, *A.* 16, 49). — *D.* Findet sich im salzsauren Morphin, wenn dieses nach dem Gregory'schen Verfahren bereitet wird. Man löst dasselbe in Alkohol und fällt durch NH_3 Morphin aus. Das Filtrat wird mit HCl schwach übersättigt, der Alkohol abgedampft und die Lösung mit NH_3 gefällt. Man löst den Niederschlag in Essigsäure und versetzt die Lösung mit verdünntem Ammoniak, bis dieselbe eben noch sauer reagirt. Hierdurch wird nur Pseudomorphin gefällt (Hesse, *A.* 141, 87). — Krusten oder lose Krystalle (aus Ammoniak). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Linksdrehend; für das (wasserhaltige) salzsaure Salz ist in wässriger Lösung $[\alpha]_j = -(114,76$ bis $4,96.p)$ und in der Lösung von (11 Mol.) NaOH: $[\alpha]_j = -198,86°$ (Hesse, *A.* 176, 195). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, verdünnter Schwefelsäure und Sodalösung. Leicht löslich in Kalilauge, etwas löslich in Kalkmilch, wenig in wässrigem Ammoniak, lehr leicht in alkoholischem. Löst sich in Vitriolöl mit olivengrüner Farbe und in koncentrirter Salpetersäure mit intensiv orangerother Farbe, die bald in gelb

übergeht. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Ein Gemisch aus gleichen Theilen Pseudomorphin und Rohrzucker löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe, die später intensiv dunkelgrün wird (Hesse, *A.* 234, 255). Reduktionsmittel (SO_2,H_2S, Zink) wirken nicht ein. Geschmacklos, nicht giftig. — Reaktionen: Marmé, *Fr.* 24, 642; Donath, *J. pr.* [2] 33, 560. Polstorff (*B.* 19, 1761) und Hesse (*A.* 235, 231) leiten, aus den quantitativen Bestimmungen des Pseudomorphins aus Morphin, die Formel $C_{34}H_{36}N_2O_6$ ab.

Salze: Hesse, *A.* 222, 239. Ps = $C_{34}H_{36}N_2O_6$. — Ps.$(HCl + H_2O)_2$. Krystallpulver. Löslich bei 20° in 70 Thln. Wasser (H., *A.* 141, 91; vgl. Polstorff, *B.* 13, 87). Krystallisirt auch mit $4H_2O$ in schiffförmigen Blättchen und mit $6H_2O$ (H.). Versetzt man eine essigsaure Lösung von Pseudomorphin mit viel Salzsäure, so fällt ein Salz Ps.$(HCl + 4H_2O)_2$ aus (H.; Polstorff, *B.* 13, 90). Drehungsvermögen des wasserfreien Salzes: $[\alpha]_D$ = — 103,13° (Donath, *J. pr.* [2] 33, 562). — Ps.HCl + $6H_2O$. Mikrokrystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer heifsen, möglichst neutralen Lösung von Pseudomorphin in Essigsäure mit NaCl. Erfolgt die Fällung in der Kälte, so hält dieses Salz $8H_2O$ (H., A., *Spl.* 8, 268; 222, 242). Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Ps.$(HCl)_2.PtCl_4 + 8H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — Ps.$(HJ + H_2O)_2$. Kleine Prismen. Löslich bei 18° in 793 Thln. Wasser (*A. Spl.* 8, 270). — Ps.$H_2SO_4 + 6H_2O$. Kleine Blättchen; löslich bei 20° in 422 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol und verd. H_2SO_4. Krystallisirt, aus viel kochendem Wasser, mit $4H_2O$ in derben Blättchen. — Ps.$Cr_2H_2O_7 + 6H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Löslich bei 18° in 1090 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol.

Oxalat $C_{34}H_{36}N_2O_6.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Niederschlag, aus kleinen Prismen bestehend. Löslich bei 20° in 1940 Thln. Wasser. Krystallisirt mit $8H_2O$ in Blättchen. — Ditartrat $C_{34}H_{36}N_2O_6(C_4H_6O_6)_2 + 12H_2O$. Kleine Prismen. Löslich bei 18° in 429 Thln. Wasser. Krystallisirt mit $6H_2O$ in Nadeln.

Methylpseudomorphin $C_{34}H_{34}N_2O_6(CH_3.OH)_2 + 8H_2O$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Morphinmethyljodid mit rothem Blutlaugensalz und Kalilauge entsteht ein Oxyjodür. Die freie Base wird durch Zerlegen des Sulfates mit Baryt erhalten (Polstorff, *B.* 13, 93). — Undeutliches Krystallpulver; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_{34}H_{36}N_2O_6.CH_3.J.CH_3(OH)$. Kleine Täfelchen (aus siedendem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser. Giebt mit HJ das neutrale Jodid $C_{34}H_{36}N_2O_6.2CH_3J + 4H_2O$. Dieses bildet kleine, vierseitige Säulen; wenig löslich in kaltem Wasser. Entsteht auch aus dem basischen Jodid und CH_3J. Leicht löslich in verdünnten Säuren. — $C_{34}H_{36}N_2O_6(CH_3)_2.SO_4 + 4H_2O$. *D.* Durch Fällen einer Lösung des basischen Jodids in verd. Schwefelsäure mit Ag_2SO_4. — Blättchen; leicht löslich in heifsem Wasser.

Tetracetylpseudomorphin $C_{42}H_{44}N_2O_{10} + 8H_2O = C_{34}H_{32}(C_2H_3O)_4N_2O_6 + 8H_2O$. *D.* Man erhitzt Pseudomorphin mit Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf 120°, versetzt das Produkt mit Wasser, übersättigt mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus (Hesse, *A.* 222, 245). — Platte Prismen. Hält $5H_2O$ (Danckwortt, *Privatmitth.*). Verliert, über H_2SO_4, alles Krystallwasser. Sintert bei 250° zusammen und schmilzt bei 276°. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, sehr leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung reagirt alkalisch. — $C_{42}H_{44}N_2O_{10}.2HCl + 4H_2O$. Ziemlich schwer löslich (D.). — $C_{42}H_{44}N_2O_{10}.2HCl.PtCl_4 + 6H_2O$. Blassgelber, flockiger Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

6. **Codamin** $C_{20}H_{25}NO_4 = OH.C_{18}H_{18}NO(OCH_3)_2$. *V.* Im Opium (Hesse, *A.* 153, 56; *A. Spl.* 8, 280). — *D.* Bleibt in der alkalischen Lösung, wenn der wässrige Opiumauszug durch Kalk oder Soda gefällt wird. Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, behandelt die Aetherlösung mit verd. Essigsäure und neutralisirt die essigsaure Lösung genau mit NH_3, wodurch Lanthopin gefällt wird. Man filtrirt dasselbe ab und fällt durch mehr NH_3 Codamin u. s. w. Der Niederschlag, in Aether gelöst, giebt erst eine Krystallisation von Laudanin und dann von Codamin. Man reinigt dieses durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch Mekonidin zerstört wird, und isolirt es dann durch NH_3 und Aether. Es wird aus Aether umkrystallisirt. — Grofse, sechsseitige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 121°. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol, sehr leicht in Alkohol. Reagirt alkalisch. Frisch gefälltes Codamin löst sich in Alkalien, besonders leicht in Kalilauge. Löst sich in koncentrirter Salpetersäure mit dunkelgrüner Farbe und in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit grünlich blauer Farbe, die bei 150° dunkelviolett wird. Färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün. — Bildet amorphe Salze. — $(C_{20}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag; sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{25}NO_4.HJ + 1^1/_2H_2O$. Krystallpulver; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

7. **Laudanin** $C_{20}H_{25}NO_4 = OH.C_{17}H_{15}N(OCH_3)_3$ (Hesse, *A. Spl.* 8, 272). *V.* und *D.* Siehe Codamin. Das ausgeschiedene Laudanin wird in Essigsäure gelöst und die Lösung mit überschüssigem Natron versetzt. Hierdurch wird beigemengtes Cryptopin gefällt. Das alkalische Filtrat fällt man mit NH_4Cl, löst den Niederschlag in Essigsäure und fällt durch KJ Laudaninsalz, das man durch NH_3 zerlegt. Das freie Laudanin wird aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt (Hesse, *A.* 153, 53). — Kleine trimetrische (Blumrich, *M.* 13, 694) Prismen. Schmelzp.: 166°. Spec. Gew. = 1,2555 (Schröder, *B.* 13, 1075). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Löslich bei 18° in 647 Thln. Aether. Inaktiv (Goldschmiedt, *M.* 13, 693). Wird, aus den Salzen, durch Kali und Natron in amorphen Flocken gefällt, die bald krystallinisch werden und sich im Ueberschuss des Fällungsmittels lösen. Kann durch $CHCl_3$ aus der ammoniakalischen, aber nicht aus der kalischen Lösung ausgezogen werden. Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit intensiver Rosafarbe, die bei 150° dunkelviolett wird. Wird von Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht Metahemipinsäure. Geschmacklos; die Salze schmecken bitter. Giftig; das salzsaure Salz wirkt wie Strychnin. Reagirt alkalisch. Verbindet sich auch mit Basen; bildet mit Kali eine krystallisirte Verbindung, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Kalilauge löst. — $L = C_{20}H_{25}NO_4$. — $L.HCl + 6H_2O$. Warzen, sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Kochsalzlösung. Inaktiv. — $(L.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $L.HBr + 2H_2O$. Warzen; löst sich bei 20° in 29 Thln. Wasser. — $L.HJ + H_2O$. Krystallpulver; löslich bei 15° in 500 Thln. Wasser; unlöslich in Jodkaliumlösung. — $L_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Kleine Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in verdünnter Schwefelsäure. — Dioxalat $C_{20}H_{25}NO_4.C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 110°. Löslich bei 10° in 45,7 Thln. Wasser. — Ditartrat $C_{20}H_{25}NO_4.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Warzen; Schmelzp.: 100°. Löst sich bei 15° in 20,6 Thln. Wasser.

8. **Laudanidin** $C_{20}H_{25}NO_4 = OH.C_{17}H_{15}N(OCH_3)_3$. *V.* Im Opium (Hesse, *A.* 282, 209). — *D.* Man trennt es vom Laudanin durch HCl; das salzsaure Laudanin krystallisirt erst aus; der übrigbleibende Rest wird durch allmähliches Zusetzen von NaCl entfernt. Man übersättigt dann die Lösung mit NH_3 und extrahirt mit Aether (Hesse, *A.* 282, 208). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 177°. Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 5 ist $[\alpha]_D = -87,8°$. Beim Erhitzen mit HJ (spec. Gew. = 1,7) entsteht eine sehr veränderliche, amorphe, durch NH_3 nicht fällbare Base. — Das Hydrochlorid löst sich leicht in Wasser und wird aus dieser Lösung durch HCl nicht gefällt. — $(C_{20}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Bräunlichgelber, amorpher Niederschlag. — $C_{20}H_{25}NO_4.HJ$. Kleine Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Bioxalat $C_{20}H_{25}NO_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem.

Acetylderivat $C_{22}H_{27}NO_5 + H_2O = C_{17}H_{14}(C_2H_3O)N(OH)(OCH_3)_3 + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol); Nadeln (aus HCl). Schmilzt gegen 98° (Hesse). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und verd. Kalilauge, kaum in Wasser und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ intensiv dunkelgrün gefärbt.

9. **Laudanosin** $C_{21}H_{27}NO_4 = C_{17}H_{15}N(OCH_3)_4$. *V.* Im Opium (Hesse, *A. Spl.* 8, 321). — *D.* Siehe Thebaïn (S. 909). Unterscheidet sich vom Thebaïn und Cryptopin durch seine gröfsere Löslichkeit in Aether. Zur Reinigung löst man es in Essigsäure, fällt mit KJ und zerlegt das gefällte Salz durch NH_3. Die freie Base wird aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 89°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in siedendem Benzol oder Ligroïn; äufserst leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Löst sich bei 16° in 19,3 Thln. Aether. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit braunrother Farbe, die bei 150° grün und dann bleibend dunkelgrünviolett wird. Die alkoholische Lösung reagirt stark alkalisch. Schmeckt sehr schwach bitter; die Salze schmecken äufserst bitter. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol und bei p = 2 (t = 15°) ist $[\alpha]_j = +103,23°$. In salzsäurehaltigem Wasser (mit 2 Mol. HCl) und bei p = 2 und t = 22,5° ist $[\alpha]_j = +108,41°$ (Hesse, *A.* 176, 202). — $(C_{21}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{27}NO_4.HJ + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Dioxalat $C_{21}H_{27}NO_4.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Prismen; sehr leicht löslich in Wasser.

10. **Mekonidin** $C_{21}H_{23}NO_4$. *V.* Im Opium (Hesse, *A.* 153, 47). — *D.* Siehe Thebaïn. Die Chloroformlösung des Lanthopins, Mekonidins u. s. w. wird mit Essigsäure geschüttelt, die saure Flüssigkeit mit NH_3 genau neutralisirt und dadurch Lanthopin ausgefällt. Das Filtrat übersättigt man mit Kali und schüttelt wiederholt mit Aether. In die ersten Aetherauszüge geht vorzugsweise das Codeïn über. Die späteren Aetherauszüge liefern,

bei langsamem Verdunsten, Krystalle von Laudanin. Die Mutterlauge davon wird mit Natriumdicarbonatlösung geschüttelt und liefert dann, bei weiterem Verdunsten, Codeïn. Die letzte Mutterlauge wird mit verdünnter Essigsäure geschüttelt, die Lösung mit NaCl gesättigt, der Niederschlag von salzsaurem Mekonidin durch wiederholtes Lösen in Essigsäure und Fällen mit NaCl gereinigt und endlich durch überschüssiges $NaHCO_3$ zerlegt. — Bräunlichgelbe, durchsichtige, amorphe Masse (aus Aether). Schmelzp.: 58°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Löst sich schwer in NH_3, leicht in Natronlauge. Kann aus der Lösung in Natron durch Aether nicht ausgezogen werden, wohl aber aus der Lösung in NH_3 oder Kalk. Reagirt stark alkalisch. Wird durch Säuren sehr leicht zersetzt, unter Rothfärbung. — $(C_{21}H_{23}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag, der sich bald röthet.

11. **Lanthopin** $C_{23}H_{25}NO_4$. *V.* Im Opium (Hesse, *A.* 153, 57; *A. Spl.* 8, 271). — *D.* Siehe Mekonidin. Das Lanthopin wird mit Alkohol ausgekocht, dann in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit NaCl gefällt, das salzsaure Salz durch NH_3 gefällt und die freie Base aus $CHCl_3$ umkrystallisirt. — Mikroskopische Prismen. Schmilzt gegen 200°. Kaum löslich in Alkohol, äufserst schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in $CHCl_3$, sehr schwer in Essigsäure. Wird aus der essigsauren Lösung durch NH_3 gefällt, noch ehe die Lösung neutral reagirt. Löslich in Kalilauge und Kalkmilch, aber nicht in NH_3. Die Lösung in Vitriolöl ist farblos und wird bei 150° bräunlich gelb. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Die Salze krystallisiren, scheiden sich aber gallertartig aus. — $C_{23}H_{25}NO_4.HCl + 6H_2O$. Aeufserst dünne Krystalle. — $(C_{23}H_{25}NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Citronengelbes, unlösliches Krystallpulver.

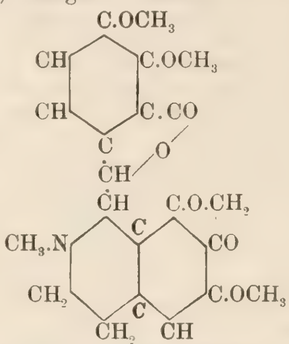
12. **Cryptopin** $C_{21}H_{23}NO_5$ (Hesse, *A. Spl.* 8, 299; vgl. T. u. H. Smith, *J.* 1867, 523). — *D.* Aus dem Filtrat von der Darstellung des Thebaïnditartrates S. 909 werden Cryptopin und Protopin gefällt, der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und durch konc. Salzsäure gefällt. Die gefällten salzsauren Salze zerlegt man durch NH_3 und behandelt die freien Basen mit überschüssiger Oxalsäure. Dadurch wird Cryptopindioxalat gefällt, das man mit NH_3 zerlegt. Das freie Cryptopin wird aus Alkohol umkrystallisirt (Hesse). — Kurze, sechsseitige Prismen oder Körner (aus Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 217°. Spec. Gew. = 1,351 (Schröder, *B.* 13, 1075). Frisch gefälltes Cryptopin löst sich etwas in Aether, scheidet sich aber aus der Lösung, nach einiger Zeit, in kleinen Rhomboëdern ab. Das getrocknete Cryptopin ist unlöslich in Aether. Schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Benzol oder Ligroïn, leichter in $CHCl_3$. Inaktiv, sowohl in salzsaurer Lösung, als in $CHCl_3$ gelöst (Hesse, *A.* 176, 200). Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit dunkelvioletter Farbe, die bei 150° schmutziggrün wird. Die Lösung in einem Gemisch aus 3 Vol. Vitriolöl und 1 Vol. Wasser wird beim Erwärmen olivengrün (Hesse, *A.* 222, 221). Die alkoholische Cryptopinlösung reagirt stark alkalisch. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Metahemipinsäure (Brown, Perkin, *B.* 25 [2] 748). Die Salze krystallisiren, scheiden sich aber anfangs gallertig ab.

Cr = $C_{21}H_{23}NO_5$. — Cr.HCl + $6H_2O$. Zarte Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, äufserst wenig in Salzsäure oder NaCl. Wird die salzsaure Lösung des Salzes bei niederer Temperatur mit NaCl versetzt, so scheidet sich ein Salz mit $5H_2O$ aus. — Cr.HCl.$HgCl_2 + H_2O$. Warzen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(Cr.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Wird beim Fällen, in der Kälte, in fast weifsen Nädelchen erhalten. Aus warmen, nicht zu koncentrirten Lösungen scheidet sich das Salz in blassgelben, äufserst zarten Prismen ab, die nur $1H_2O$ enthalten. — $Cr_2.H_2Cr_2O_7$. Gallertartiger, aus zarten, gelben Prismen bestehender Niederschlag. — Dioxalat $C_{21}H_{23}NO_5.C_2H_2O_4$. Krystallpulver. Löslich bei 12° in 330 Thln. Wasser; fast unlöslich in Alkohol. — Ditartrat $C_{21}H_{23}NO_5 + C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Kleine Prismen. Löslich bei 10° in 167 Thln. Wasser; sehr leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{21}H_{23}NO_5.C_6H_3(NO_2)_3O + H_2O$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. — Mekonat $(C_{21}H_{23}NO_5)_2.C_7H_4O_7 + 10H_2O$. Nadeln. Löst sich bei 14,5° in 1300 Thln. Wasser (Kauder, *J.* 1887, 2185).

Nitrocryptopin $C_{21}H_{22}N_2O_7 = C_{21}H_{22}(NO_2)NO_5$. *D.* Man erwärmt acht Stunden lang 1 Thl. Cryptopin mit 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,06) auf 50—60°, zerlegt das ausgeschiedene Salz durch NH_3 und reinigt das freie Nitrocryptopin durch Lösen in Essigsäure und Fällen mit NH_3 (Hesse). — Dunkelgelbes Pulver, aus kleinen Prismen bestehend. Schmelzp.: 185°. In kochendem Wasser und Aether leichter löslich als Cryptopin; leicht löslich in $CHCl_3$. Unlöslich in kaltem Wasser und Kalilauge, etwas löslich in NH_3. Löslich in Vitriolöl mit blutrother Farbe. Reagirt alkalisch. — $C_{21}H_{22}N_2O_7.HCl + 3H_2O$. Scheidet sich gelatinös aus und trocknet zu einer gelben, hornartigen Masse aus. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — $(C_{21}H_{22}N_2O_7.HCl)_2$.

$PtCl_4 + 10H_2O$. Fällt aus heifsen Lösungen als dunkelgelbes Krystallpulver aus. Unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{22}N_2O_7.HNO_3$. Zarte Prismen; ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser; unlöslich in salpetersäurehaltigem Wasser. — Oxalat $(C_{21}H_{22}N_2O_7)_2.C_2H_2O_4 + 12H_2O$. Kleine, dunkelgelbe Prismen (aus kochendem Alkohol). Löslich bei 16° in 148 Thln. Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol. — Dioxalat $C_{21}H_{22}N_2O_7.C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Kleine, dünne, blassgelbe Prismen.

13. **Narkotin (Opianin)** $C_{22}H_{23}NO_7$ =



. *V.* Findet sich frei im Opium und kann daraus durch Auskochen mit Aether gewonnen werden (ROBIQUET, *A.* 5, 84). In den wässrigen Opiumauszug geht das Narkotin meist nur zum kleinsten Theile über; je nach der Natur der anderen Opiumbestandtheile kann aber auch alles Narkotin in dem wässrigen Auszug enthalten sein. Durch Behandeln des Opiums mit verdünnter Salzsäure wird alles Narkotin in Lösung gebracht und kann dann durch Soda, Kalk u. s. w. gefällt werden. Hat man es mit Papaverin (s. d.) gemengt erhalten, so entfernt man das meiste Papaverin durch Oxalsäure. Das Filtrat vom Papaverindioxalat wird mit NH_3 gefällt, noch einmal durch Lösen in heifsem Wasser, unter Zusatz von ($^1/_8$ seines Gewichtes) Oxalsäure, von einem Rest an Papaverin befreit, dann mit NH_3 gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE, *A. Spl.* 8, 284). — Lange Nadeln oder rhombische Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 511). Schmelzp.: 176° (HESSE). Spec. Gew. = 1,374—1,395 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1075). Unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (von 85 %) lösen bei Siedehitze 5 Thle. und 1 Thl. in der Kälte; 100 Thle. Aether (spec. Gew. = 0,735) lösen in der Kälte 0,77 Thle. und bei Siedehitze 2,1 Thl. (DUFLOS, *Berz. Jahresb.* 12, 214). 1 Thl. Narkotin löst sich bei 16° in 166 Thln. Aether (HESSE). 100 Thle. kaltes Fuselöl lösen 0,325 Thle. und 100 Thle. kaltes Benzol 4,614 Thle. (KUBLY) (Trennung des Narkotins von dem in Benzol unlöslichen Morphin). Ist in neutraler Lösung linksdrehend (vgl. DOTT, *J.* 1884, 1390), in saurer rechtsdrehend. Für die Lösung in Chloroform ist $[\alpha]_j = -207,35°$; für die Lösung in salzsäurehaltigem Wasser (mit 2 Mol. HCl) und bei p = 2 ist $[\alpha]_j = +47,0°$; in 80procentigem Alkohol und bei Gegenwart von 2 Mol. HCl ist $[\alpha]_j = +104,54°$ (HESSE, *A.* 176, 192). Unlöslich in kalter Natronlauge oder Kalkmilch, äufserst wenig löslich in Ammoniak. Giebt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, eine in Wasser leicht lösliche, unbeständige Kaliverbindung (WÖHLER, *A.* 50, 25). Löst sich in kochender Kalkmilch und noch leichter in kochendem Barytwasser, ohne beim Erhitzen auszufallen. Auch durch Aether wird dieser Lösung kein Narkotin entzogen; setzt man aber Salmiak hinzu, so wird Narkotin gefällt (HESSE). Löst sich in Vitriolöl mit grünlichgelber Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung orangeroth, dann carmoisinroth und beim Kochen der Schwefelsäure schmutzig rothviolett (HUSEMANN, *A.* 128, 309; HESSE). Löst sich in Vitriolöl, das mit einer Spur Salpetersäure versetzt ist, mit dunkelrother Farbe (COUERBE, *A.* 17, 174). Das Narkotin enthält drei Methoxylgruppen, welche beim Erhitzen von Narkotin mit Salzsäure als Methylchlorid austreten. Man erhält, auf diese Weise, nacheinander Dimethylnornarkotin, Methylnornarkotin und endlich Nornarkotin. Mit Jodwasserstoffsäure treten sofort alle drei Methoxylgruppen als CH_3J aus (MATTHIESSEN, *A. Spl.* 6, 60). Kocht man eine alkoholische, mit HCl versetzte, Lösung von Narkotin mit Jod, so tritt Spaltung in Opiansäure und die Superjodide von Tarkoninjodmethylat und Jodtarkoninjodmethylat ein (JÖRGENSEN). Bei 6—7stündigem Erhitzen mit Wasser auf 140° zerfällt Narkotin zum Theil in Mekonin und Hydrocotarnin (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 583). $C_{22}H_{23}NO_7 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{15}NO_3$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 240—260° wird Trimethylamin gebildet (REYNOSO, *J.* 1852, 321). Bei der Destillation von Narkotin im Wasserstoffstrome bilden sich Trimethylamin und Mekonin (KERSTEIN, *Privatmitth.*). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen aus Narkotin Mekonin und Hydrocotarnin (BECKETT, WRIGHT). Bei längerem Kochen mit Baryt entweicht Methylamin, und man erhält Mekonin (B., W.). Beim Erhitzen mit Kali

auf 220° erhält man Trimethylamin (WERTHEIM, *A.* 73, 208). Beim Schmelzen mit Kali wird Methylnormekonin $C_9H_8O_4$ gebildet. Bei der Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure werden Cotarnin und Opiansäure gebildet (WÖHLER, *A.* 50, 1) und daneben etwas Hydrocotarnin (BECKETT, WRIGHT). Aehnlich wirken andere Oxydationsmittel (verdünnte Salpetersäure, Platinchlorid). Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 170). Viel weniger giftig als Morphin. Die Salze krystallisiren meist schlecht oder gar nicht. Schwache Base; aus dem Hydrochlorid wird, durch Natriumacetat oder K_2CrO_4, freies Narkotin gefällt (PLUGGE, *J.* 1886, 1705; *Fr.* 30, 385) (Trennung von Codeïn, Morphin und Thebaïn).

Nr = $C_{22}H_{23}NO_7$. — Nr.HCl (ROBIQUET, *A.* 5, 85; REGNAULT, *A.* 16, 28). Hält $1H_2O$ (DOTT, *J.* 1884, 1389). Liefert, beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, basische Salze: Nr_6.HCl und Nr_7.HCl (seideglänzende Fäden) (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 164). — $(Nr.HCl)_2$. $HgCl_2$. Kleine Krystalle; unlöslich in Wasser (HINTERBERGER, *A.* 82, 311). — $(Nr.HCl)_2$. $PtCl_4 + 2H_2O$. Blassgelber, amorpher Niederschlag (HESSE, *A. Spl.* 8, 288; vgl. BLYTH, *A.* 50, 32). — $Nr.HJ.J_2$. Hellbraungelber Niederschlag; ziemlich leicht in Alkohol löslich und daraus in schwarzen, rhombischen Tafeln krystallisirend (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 442). — $Nr_2.H_2SO_4 + 4H_2O$ (DOTT). — $Nr_2.H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag (HESSE). — Acetat $Nr_3.C_2H_4O_2 + H_2O$. Nadeln (DOTT). — Das Dioxalat und Ditartrat sind in Wasser sehr leicht löslich (HESSE). — Cyanurat $C_{22}H_{23}NO_7.C_3H_3N_3O_3 + 1^1/_2 H_2O$. Glänzende Nadeln. Schmilzt gegen 175° (CLAUS, PETERSEN, *J. pr.* [2] 38, 229). Sehr wenig löslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3J$. Dickflüssig (ROSER, *A.* 247, 168). — Giebt mit AgCl das Chlorid $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3Cl$, aus welchem, durch Natronlauge, freies Narkotinmethylhydroxyd gefällt wird, das aber, durch Kochen mit Wasser, rasch in Pseudonarceïn $C_{23}H_{27}NO_8$ übergeht. Beim Stehen des Jodmethylates mit alkoholischem NH_3 entsteht Narceïnamid $C_{23}H_{28}N_2O_7$ (s. Bd. II, S. 2080). — $(C_{22}H_{23}NO_7.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Fast unlöslich in Wasser.

Pseudonarceïn $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$. *B.* Beim Stehen von Narkotinmethylhydroxyd $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3(OH)$ mit Wasser (ROSER, *A.* 247, 169). Wird leichter erhalten durch Einleiten von Wasserdampf in ein Gemenge aus Narkotinchlormethylat $C_{22}H_{23}NO_7.CH_3Cl$ und (1 Mol.) Natronlauge. — Feine, glänzende Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei. Schmilzt gegen 195°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Inaktiv. Wird durch Jod blau gefärbt. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch CO_2 gefällt. — $C_{23}H_{27}NO_8.HCl + 3H_2O$. Feine Nadeln oder Prismen. — Das Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 120—123°. — $(C_{23}H_{27}NO_8.HCl)_2$. $PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. Krystallisirt aus Salzsäure in mikroskopischen Prismen. Schmelzp.: 196—198°. Unlöslich in Wasser. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 130°.

Aethylnarkotin. Das Jodid $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Narkotin mit absolutem Alkohol und überschüssigem Aethyljodid auf 100° (BECKETT, *Soc.* 29, 167; ROSER, *A.* 247, 173). Es ist ein dickes Oel. Durch Silberoxyd wird daraus das freie Aethylnarkotin erhalten, das schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Pseudohomonarceïn $C_{24}H_{29}N_3O_8$ übergeht. — $(C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. — $C_{22}H_{23}NO_7.C_2H_5J$. Löslich in Alkohol und daraus durch Wasser fällbar. Wird durch Kalilauge, schon in der Kälte, theilweise zersetzt.

Pseudohomonarceïn $C_{24}H_{29}NO_8 + 3H_2O$. *B.* Beim Einleiten von Wasserdampf in ein Gemenge aus Narkotinjodäthylat und (1 Mol.) Natronlauge (ROSER, *A.* 247, 173). — Feine Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann, unter Zersetzung, gegen 173°. Unlöslich in Aether, löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der Lösung in Natronlauge durch CO_2 gefällt. Wird durch Jod blau gefärbt. — $(C_{24}H_{29}NO_8.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine, gelbe Nadeln (aus verdünnter HCl). Unlöslich in Wasser.

Dimethylnornarkotin $C_{21}H_{21}NO_7$. *B.* Bei zweistündigem Erhitzen von Narkotin mit überschüssiger Salzsäure (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 62 u. 67); beim Erwärmen von Narkotin mit Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O) auf 100° (ARMSTRONG, *A.* 159, 388; vgl. GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 360). — Amorph; fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol; wenig löslich in NH_3, unlöslich in Soda, löslich in Kalilauge. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung in koncentrirter Salzsäure, durch Wasser, theerartig gefällt.

Methylnornarkotin $C_{20}H_{19}NO_7$. *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Narkotin mit überschüssiger, koncentrirter Salzsäure (MATTHIESSEN, WRIGHT). — Amorph. Fast unlöslich in Wasser; unlöslich in Alkohol und Aether. Löslich in Ammoniak, Kalilauge und Soda. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung in koncentrirter Salzsäure, durch Wasser, körnig gefällt.

Nornarkotin $C_{19}H_{17}NO_7$. *B.* Beim Erhitzen von Narkotin mit rauchender Jodwasserstoffsäure (MATTHIESSEN, WRIGHT). — Amorph; farblos. Bräunt sich rasch an der Luft. Fast unlöslich in Alkohol und Aether; löslich in Ammoniak, Kali und Soda. Das salzsaure Salz wird aus der Lösung in koncentrirter Salzsäure, durch Wasser, körnig gefällt.

Teropiammon $C_{30}H_{29}NO_{13}$. *B.* Scheidet sich in kleiner Menge aus beim Erwärmen von 1 Thl. Narkotin mit 2,8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 8 Thln. H_2O (ANDERSON, *A.* 86, 187). — Sehr kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit carmoisinrother Farbe. Beim Kochen mit Kali entstehen NH_3 und Opiansäure.

Cotarnin $C_{12}H_{15}NO_4 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H(OCH_3)(CHO).CH_2.CH_2.NH(CH_3)[CH_3O.O.O.CHO.CH_2.H]$. *B.* Entsteht, neben Opiansäure, bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (WÖHLER, *A.* 50, 19), mit Platinchlorid (BLYTH, *A.* 50, 36) oder mit verd. Salpetersäure (ANDERSON, *A.* 86, 189). $C_{22}H_{23}NO_7 + O = C_{12}H_{13}NO_3 + C_{10}H_{10}O_5$ (Opiansäure). Bei der Oxydation von Hydrocotarnin $C_{12}H_{15}NO_3$ mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure u. s. w. (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 580). — *D.* Man erwärmt 1 Thl. Narkotin mit 2,8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) und 8 Thln. Wasser auf 49°, bis sich keine Flocken mehr ausscheiden, filtrirt dann und fällt das Filtrat durch Kali (ANDERSON, *A.* 86, 187). Man trägt in eine kochende Lösung von 2 Thln. Narkotin in 30 Thln. Wasser und 3 Thln. H_2SO_4, 3 Thle. Braunstein (von 60%) ein. Man läst erkalten, filtrirt nach einigen Stunden die Opiansäure ab, neutralisirt im Filtrate die meiste Säure durch Kalk, setzt dann Soda bis zur alkalischen Reaktion hinzu und fällt durch sehr koncentrirte Natronlauge das Cotarnin. Die kleine Menge Cotarnin, die noch gelöst bleibt, verarbeitet man am besten auf Hydrocotarnin. Das ausgefällte Cotarnin wird aus Benzol (Siedep.: 80°) umkrystallisirt (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 28, 575). — Farblose Nadeln. Verliert Wasser nur unter Zersetzung (BECKETT, WRIGHT). Schmilzt bei 132—133°, unter Zersetzung (ROSER, *A.* 248, 157). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Frisch gefälltes Cotarnin löst sich in Ammoniak und Soda, aber nur sehr wenig in Kalilauge (MATTHIESSEN, *A. Spl.* 7, 62). Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Apophyllensäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in Methylchlorid und Cotarnaminsäure. Wird von Zink und Salzsäure zu Hydrocotarnin reducirt. Bromwasserstoffsaures Cotarnin nimmt direkt Brom auf und bildet bromwasserstoffsaures Bromcotarnindibromid. Methyljodid wirkt lebhaft auf Cotarnin ein und erzeugt Cotarninhydrojodid und Cotarnmethinmethyljodid $C_{14}H_{20}NO_4J$. In Gegenwart von Holzgeist entsteht ein isomerer Körper. Essigsäureanhydrid wirkt nicht auf Cotarnin ein (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 170). — Nicht giftig (PIERCE, *Soc.* 28, 585). — $C_{12}H_{13}NO_3.HCl + 2H_2O$. Lange, seideglänzende Krystalle (BLYTH). — $C_{12}H_{13}NO_3.HCl.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag (WÖHLER). — $(C_{12}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag; wird beim Trocknen roth. — $C_{12}H_{13}NO_3.HBr + 2H_2O$. — $C_{12}H_{13}NO_3.HJ$. Gelbe, glänzende Nadeln (ROSER, *A.* 249, 157). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{13}NO_3.HJ.J_2$. Lange, braune Nadeln oder rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142° (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 455). Leicht löslich in heifsem Weingeist.

Saures dibrombernsteinsaures Cotarnin $C_{12}H_{13}NO_3.C_4H_4Br_2O_4 + H_2O$ (LIEBERMANN, *B.* 26, 252).

Cotarnmethinmethyljodid $C_{14}H_{20}NO_4J = CHO.C_8H_6O_3.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3J$. *B.* Entsteht, neben Cotarninhydrojodid, beim Erwärmen von Cotarnin mit Methyljodid (ROSER, *A.* 249, 157). Man verjagt das überschüssige Methyljodid und löst den Rückstand in heifsem Wasser. Beim Erkalten krystallisirt zunächst Cotarnmethinmethyljodid aus. — Lange, schwefelgelbe Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, wenig in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Trimethylamin und Cotarnon $C_{11}H_{10}O_4$ (s. u.). — $C_{14}H_{20}NO_4Cl + 3H_2O$. *D.* Aus dem Jodid mit AgCl. — Grofse, glasglänzende Krystalle (aus Wasser). — $(C_{14}H_{20}NO_4.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nädelchen.

Methoxylhydrocotarninmethyljodid $C_{14}H_{20}NJO_4 + \frac{1}{2}H_2O =$ $C_8H_6O_3\langle{CH(OCH_3) \atop CH_2\ .\ CH_2}\rangle N(CH_3)_2J + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Schütteln von Cotarnin mit Holzgeist und CH_3J (ROSER, *A.* 254, 360). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 173°. Leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Die freie Base, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, spaltet, bei längerem Kochen mit Wasser, Dimethylamin ab. — $(C_{14}H_{20}NO_4.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag.

Aethylcotarnin. Das Jodür $C_{12}H_{13}NO_3.C_2H_5J$ (?) oder wahrscheinlicher $C_{12}H_{14}NO_3(C_2H_5)_2J$ entsteht beim Erhitzen von Cotarnin mit überschüssigem Aethyljodid und etwas

absolutem Alkohol auf 100° (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 169). Durch Ag_2O wird daraus die freie Base erhalten, welche nicht krystallisirt. — $(C_{12}H_{13}NO_3.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Amorph.

Aethoxylhydrocotarninmethyljodid $C_{15}H_{22}NJO_4 + \frac{1}{2}H_2O =$ $C_8H_6O_3\left\langle\begin{matrix}CH(OC_2H_5)\\CH_2 . CH_2\end{matrix}\right\rangle N(CH_3)_2J + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Schütteln von Cotarnin mit Weingeist und CH_3J (ROSER, *A.* 254, 364). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 168°.

Isobutoxylhydrocotarninmethyljodid $C_{17}H_{26}NJO_4 + H_2O =$ $C_8H_6O_3\left\langle\begin{matrix}CH(OC_4H_9)\\CH_2 . CH_2\end{matrix}\right\rangle N(CH_3)_2J + H_2O$. *B.* Beim Schütteln von Cotarnin mit Isobutylalkohol und CH_3J (ROSER, *A.* 254, 365). — Nadeln oder Blättchen. Schmilzt gegen 120°.

Benzoylcotarnin $C_{19}H_{19}NO_5 + \frac{1}{2}H_2O = C_8H_6O_3.(CHO).C_2H_4.N(CH_3).C_7H_5O + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Aus Cotarnin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (von 10%) (ROSER, *A.* 254, 335). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122—123°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol.

Cotarninoxim $C_{12}H_{16}N_2O_4 = C_8H_6O_3(CH:N.OH).C_5H_8N$. Glänzende, kurze Prismen (aus Alkohol) (ROSER, *A.* 254, 337). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 165—168°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $C_{12}H_{16}N_2O_4.HCl$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{12}H_{16}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird.

Benzoylderivat $C_{19}H_{20}N_2O_5 = C_8H_6O_3(CH:N.OH).C_2H_4.N(CH_3).C_7H_5O$. *B.* Aus Benzoylcotarnin und NH_3O (ROSER, *A.* 254, 336). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol.

Cotarnmethinmethylchloridnitril $C_{14}H_{19}ClN_2O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Cotarnmethinmethylchlorid mit $NH_3O.HCl$ (ROSER, *A.* 254, 338). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natronlauge, in HCl, Trimethylamin und Cotarnonnitril $C_{11}H_9NO_3$.

Bromcotarnin $C_{12}H_{12}BrNO_3 + H_2O$. *B.* Beim Behandeln eines Hydrocotarninsalzes mit Bromwasser (WRIGHT, *Soc.* 32, 531). — Krystallisirt aus Aether in denselben Formen wie Cotarnin. Schmilzt, unter Wasserverlust und Zersetzung, bei 100°. Mäfsig löslich in kaltem Aether oder Benzol, leicht in heifsem Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Die Salze krystallisiren gut und sind meist leicht löslich. Geht, beim Behandeln mit Zn und HCl, in Bromhydrocotarnin über. Nimmt direkt Brom auf und geht in bromwasserstoffsaures Bromcotarnindibromid über. Beim Erhitzen von trocknem bromwasserstoffsaurem Bromcotarnin auf 190—210° entstehen bromwasserstoffsaures Tarkonin (löslich in Alkohol) und ein blauer, in Alkohol unlöslicher Körper, das bromwasserstoffsaure Salz einer Base $C_{20}H_{14}N_2O_6$. — $(C_{12}H_{12}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. — $C_{12}H_{12}BrNO_3.HBr + H_2O$. Krystalle.

Bromcotarnindibromid, Tribromhydrocotarnin $C_{12}H_{12}Br_3NO_3$. *B.* Beim Behandeln von Cotarnin oder Hydrocotarnin mit überschüssigem Bromwasser (WRIGHT, *Soc.* 32, 533). — $C_{12}H_{12}Br_3NO_3.HBr = CH_2\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle C_6Br(OCH_3)\left\langle\begin{matrix}CH:N(CH_3).Br_3\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right.$. *D.* Eine verdünnte Lösung von salzsaurem Cotarnin wird, unter Abkühlung, in überschüssiges, stark verdünntes Bromwasser eingetröpfelt (GERICHTEN, *B.* 14, 311). — Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt und zersetzt sich bei 190—200° unter Bildung von Methylbromid und bromwasserstoffsaurem Bromtarkonin $C_{11}H_8BrNO_3.HBr$. Bei längerem Erhitzen auf 100° zerfällt es in HBr und bromwasserstoffsaures Bromcotarnin $C_{12}H_{11}BrNO_3.HBr$. Auch beim Kochen mit Wasser und beim Behandeln mit Kali oder Silberoxyd entsteht Bromcotarnin.

Acetylhydrocotarninessigsäure $C_{16}H_{19}NO_6 = CO_2H.CH:CH.C_8H_5O_3.CH_2.CH_2.N(CH_3).C_2H_3O$. *B.* Bei $1\frac{1}{2}$stündigem Kochen von 1 Thl. wasserfreiem Cotarnin mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid (BOWMAN, *B.* 20, 2431). $C_{12}H_{13}NO_3 + (C_2H_3O)_2O = C_{16}H_{19}NO_6$. Man versetzt mit dem dreifachen Vol. Wasser und kocht auf. — Kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 201°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, schwer löslich in kochendem Wasser. Löslich in Alkohol und Benzol und in Alkalien. Zerfällt, durch Kochen mit verdünnter HCl, in Essigsäure und den Körper $C_{14}H_{17}NO_5$. — $Ca(C_{16}H_{18}NO_6)_2$ (bei 120°). Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Niederschlag.

Aethylester $C_{18}H_{23}NO_6 = C_{16}H_{18}NO_6.C_2H_5$. *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (BOWMAN, *B.* 20, 2432). — Nadeln. Schmelzp.: 113°. Liefert mit Alkalien wieder die Säure $C_{16}H_{19}NO_6$.

Verbindung $C_{14}H_{17}NO_5.HCl$. *B.* Bei längerem Kochen von Acetylhydrocotarninessigsäure mit Salzsäure (von 3%) (BOWMAN, *B.* 20, 2432). $C_{16}H_{19}NO_6 + H_2O = C_2H_4O_2$

$+ C_{14}H_{17}NO_5$. Die Lösung wird eingedampft. — Krümelige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Cotarnaminsäure $C_{11}H_{11}NO_3$. *B.* Beim Erhitzen von Cotarnin mit koncentrirter Salzsäure auf 140° (MATTHIESSEN, FOSTER, *A. Spl.* 2, 379; GERICHTEN, *B.* 14, 311). — Sehr unbeständig. Oxydirt sich an der Luft äufserst rasch. Löslich in Kalilauge. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Apophyllensäure. — $C_{11}H_{11}NO_3.HCl + H_2O$. Kleine, seideartige Nadeln. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. Die wässrige Lösung färbt sich an der Luft grün und nimmt dieselbe rothe Fluorescenz an wie Chlorophylllösungen.

Cotarnon $C_{11}H_{10}O_4 = CHO.C_8H_6O_3.CH:CH_2$. *B.* Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von Cotarnmethinmethylchlorid mit (1 Mol.) Natronlauge (ROSER, *A.* 249, 163). $C_{14}H_{20}NO_4Cl + NaOH = C_{11}H_{10}O_4 + N(CH_3)_3 + NaCl + H_2O$. — Rautenförmige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether oder Essigsäure. Indifferent. Beständig gegen Alkalien. Nimmt direkt Brom auf. Verbindet sich mit Hydroxylamin. Wird von $KMnO_4$ zu Cotarnlaktonsäure $C_{11}H_{12}O_7$ und dann zu Cotarnsäure $C_{10}H_8O_7$ oxydirt.

Cotarnonoxim $C_{11}H_{11}NO_4 = OH.N:CH.C_8H_6O_3.CH:CH_2$. Feine Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 130—132° (ROSER, *A.* 249, 165). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Tarkonin $C_{11}H_9NO_3$. *B.* Das HBr-Salz entsteht beim Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Bromcotarnin auf 190—210° (WRIGHT, *Soc.* 32, 535). $C_{12}H_{12}BrNO_3.HBr = C_{11}H_9NO_3.HBr + CH_3Br$. Das HCl-Salz entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Tarkoninmethylchlorid mit 7 Thln. koncentrirter Salzsäure auf 140—150° (ROSER, *A.* 245, 321). — Wird aus der Lösung der Salze durch Kali, aber nicht durch Soda, gefällt. — $C_{11}H_9NO_3.HCl + 1^1/_2H_2O$. Feine Nadeln (aus koncentrirter Salzsäure), sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{11}H_9NO_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Jodmethylat $C_{11}H_9NO_3.CH_3J$. *B.* Das Superjodid scheidet sich aus beim Kochen von Narkotinsuperjodid mit wässrigem Alkohol (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 2, 446; ROSER, *A.* 245, 320). $3C_{22}H_{23}NO_7.HJ.J_2 + H_2O = C_{12}H_{12}NO_3.J.J_2 + C_{10}H_{10}O_5$ (Opiansäure) $+ 4HJ + 2C_{22}H_{23}NO_7.HJ$. — *D.* Siehe Jodtarkoninmethyljodid. Das Superjodid geht durch H_2S oder SO_2 in Tarkoninjodmethylat über, das durch Alkalien nicht zerlegt wird. — Tarkoninjodmethylat bildet lange, gelbe Nadeln (ROSER). Beim Erhitzen von Tarkoninchlormethylat mit konc. HCl auf 140° entstehen CH_3Cl und Tarkonin. Mit Ag_2O liefert das Jodmethylat die freie Base, welche stark alkalisch reagirt, amorph ist und fluorescirt. Die Lösung des salzsauren Salzes fluorescirt bläulichgrün. Beim Kochen der freien Base mit Wasser entstehen Ameisenaldehyd und Pseudomethyltarkoninsäure, während beim Kochen mit Baryt Methyltarkoninsäure resultirt. — Tarkoninchlormethylat $C_{11}H_9NO_3.CH_3Cl$. Feine, gelbliche Nädelchen; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (ROSER, *A.* 235, 321). Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 145°, in CH_3Cl und Tarkonin. — $(C_{11}H_9NO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{11}H_9NO_3.CH_3Cl.AuCl_3$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag, löslich in Alkohol. — $C_{11}H_9NO_3.CH_3J.J_2$. Rothbraune Nadeln oder rhombische Prismen (aus Alkohol (J.). Schmelzp.: 160° (ROSER). Ziemlich löslich in heifsem Alkohol. — $C_{11}H_9NO_3.CH_3J.J_6$ (J.). Graugrüne, metallglänzende, rhombische Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{11}H_9NO_3.CH_3J.BiJ_3$. Rothe Krystalle, unlöslich in kaltem Alkohol.

Bromtarkonin $C_{11}H_8BrNO_3 + 2H_2O = C_4H_3BrO.\overset{CO——O}{C_6H_3.N.CH_2} + 2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen des HBr-Salzes von Bromcotarnindibromid auf 180° (WRIGHT). $C_{12}H_{12}Br_3NO_3.HBr = C_{11}H_8BrNO_3.HBr + CH_3Br + HBr$. — *D.* Man erhitzt gut getrocknetes bromwasserstoffsaures Bromcotarnindibromid in Portionen von 50 g so lange auf 160°, bis die Masse geschmolzen ist. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, die aus der Lösung sich abscheidenden Krystalle mit Thierkohle entfärbt, mit Soda zerlegt und das freie Bromtarkonin in verdünnter Salzsäure gelöst (GERICHTEN, *B.* 14, 311; *A.* 210, 84). — Lange, orangerothe, seideglänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und wird carmoisinroth. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 235—238°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem; unlöslich in Aether. Wird durch Kochen mit Barythydrat nicht verändert. Liefert, beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 100°, das Salz einer Säure (G., *A.* 212, 197). Verbindet sich, nach Art der tertiären Basen, mit Alkyljodiden. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160°, in Cupronin und Tarnin. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 120° entstehen Nartinsäure, CO, CO_2 und Tarnin. Beim Kochen mit CrO_3 und verdünnter Schwefelsäure werden Apophyllensäure und

Bromoform gebildet. Versetzt man salzsaures Bromtarkonin mit Bromwasser und erwärmt, so entsteht Cuprin. Durch mehr Brom erhält man Bromapophyllensäure und endlich Dibromapophyllin. Bromtarkonin liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Pyridin. Die Salze werden durch Wasser zerlegt. — $C_{11}H_8BrNO_3.HCl + 2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{11}H_8BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, seideglänzende, orangerothe Nadeln (aus heifser, koncentrirter Salzsäure). — $C_{11}H_8BrNO_3.HBr + 2H_2O$. Strohgelbe Tafeln, nicht sehr löslich in kaltem Wasser oder Alkohol (W.).

Methylderivat. Das Jodid $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3J$ entsteht beim Erhitzen von wasserfreiem Bromtarkonin mit Methyljodid auf 100° (GERICHTEN, *A.* 212, 171). Es krystallisirt aus Wasser in langen, glänzenden, gewöhnlich garbenförmig vereinigten, gelben Nadeln. Es ist unlöslich in Aether; löst sich gut in kaltem Wasser oder Alkohol. Wird bei 170° braun und schmilzt bei 203—204°, unter Entwickelung von Methyljodid, Formaldehyd, Trioxymethylen und Rückbildung von Bromtarkonin. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Formaldehyd und Methylbromtarkoninsäure $C_{11}H_{10}BrNO_3$. — Die freie Base, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, krystallisirt in kleinen, orangerothen Nadeln. Sie reagirt stark alkalisch und zieht CO_2 an. Beim Kochen mit Natron oder Baryt, auch schon bei längerem Kochen mit Wasser, zerfällt sie in Formaldehyd und Methylbromtarkoninsäure. — $(C_{11}H_8BrNO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{11}H_8BrNO_3Cl.AuCl_3$. Feine, gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser) (ROSER). — $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3Br + H_2O$. *B.* Aus dem Superbromid (s. unten) durch H_2S (ROSER, *A.* 245, 325). — Schwefelgelbe, lange Nadeln oder flache Prismen (aus Wasser). Liefert mit Ag_2O Methylbromtarkoninsäure.

Superbromid $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3Br.Br_2$. *B.* Beim Eintragen von Bromwasser in eine wässrige Lösung von Tarkoninmethylchlorid (ROSER, *A.* 245, 324). — Glänzende, goldgelbe Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 165°. Verliert Brom beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig.

Aethylderivat. Das Jodid $C_{11}H_8BrNO_3.C_2H_5J$ entsteht aus wasserfreiem Bromtarkonin und Aethyljodid (G.). Es krystallisirt aus Wasser in sehr langen, glänzenden, lichtgelben Nadeln. Schmilzt bei 205—206° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Formaldehyd und Aethylbromtarkoninsäure. — $(C_{11}H_8BrNO_3.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend.

Jodtarkonin $C_{11}H_8JNO_3 + H_2O$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen auf 180° von Jodtarkoninmethylchlorid (s. u.) (ROSER, *A.* 245, 319). — Gelbrothe Nadeln (aus Wasser). — $C_{11}H_8JNO_3.HCl + 2H_2O$. Gelbe, seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Jodtarkoninmethyljodid $C_{12}H_{11}J_2NO_3 = C_{11}H_8JNO_3.CH_3J$. *D.* Man löst 50 g Narkotin in 1 l Alkohol (von 80%), fügt 65 g Jod hinzu, und, nach 10stündigem Kochen, noch 30 g Jod (ROSER, *A.* 245, 316). $C_{22}H_{23}NO_7 + 6J + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + 3HJ + C_{12}H_{11}J_2NO_3.HJ$. Die ausgeschiedenen Superjodide werden mit Wasser übergossen und, in der Wärme, durch H_2S zersetzt. Das erkalte Filtrat erwärmt man, dann löst sich Tarkoninmethyljodid, während Jodtarkoninmethyljodid ungelöst bleibt. — Glänzende, gelbe, kurze Prismen oder Nadeln. Dichroistisch. Beinahe unlöslich in kaltem Wasser und kochendem Alkohol. Liefert mit Jodlösung das Superjodid $C_{12}H_{11}J_4NO_3$. — $C_{11}H_8JNO_3.CH_3Cl + H_2O$. *B.* Aus Jodtarkoninmethyljodid und AgCl (ROSER, *A.* 245, 318). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). — $(C_{12}H_{11}JNO_3Cl)_2.PtCl_4$. Kurze, glänzende Nädelchen (aus Salzsäure). Schwer löslich in heifsem Wasser. — $C_{12}H_{11}JNO_3Cl.AuCl_3$. Feine, gelbe Nädelchen. — Superjodid $C_{12}H_{11}J_4NO_3 = C_{11}H_8JNO_3.CH_3J.J_2$. Dunkle, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171° (ROSER, *A.* 245, 317). Schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig.

Methyltarkoninsäure $C_{11}H_{11}NO_3 + 2H_2O$. *B.* Bei längerem Einleiten von Wasserdampf in die wässrige Lösung von 1 Thl. Tarkoninmethylhydroxyd (dargestellt aus Tarkoninmethylchlorid mit Ag_2O) und 4 Thln. Barythydrat (ROSER, *A.* 254, 367). — Gelbe, flache Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt bei 244°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{11}NO_3.HCl + H_2O$. Feine Prismen oder Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Pseudomethyltarkoninsäure $C_{11}H_{11}NO_3$. *B.* Beim Kochen von Tarkoninmethylhydroxyd (ROSER, *A.* 245, 323). $2C_{11}H_9NO_3.CH_3Cl + Ag_2O + H_2O = 2C_{11}H_{11}NO_3 + 2CH_2O + 2AgCl$. — Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Leicht löslich in Mineralsäuren und fixen Alkalien, unlöslich in Ammoniak. Wird durch CO_2 aus der Lösung in NaOH gefällt. — $C_{11}H_{11}NO_3.H_2SO_4 + 3H_2O$. Kleine Prismen. — $(C_{11}H_{11}NO_3)_2.H_2SO_4 + 6H_2O$. Gelbliche, kleine Krystalle.

Methylbromtarkoninsäure $C_{11}H_{10}BrNO_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen von Bromtarkoninmethyljodid $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3J$ oder besser der freien Base $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3$

(OH) mit Barythydrat (GERICHTEN, *A.* 212, 177). $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3(OH) = C_{11}H_{10}BrNO_3 + CH_2O$ (Formaldehyd). Hierbei fällt das Baryumsalz aus, das man durch H_2SO_4 zerlegt. Die schwefelsaure Lösung wird durch Natriumcarbonat neutralisirt. — Kurze, gelbe, glänzende Prismen (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei; färbt sich bei 215° dunkel und schmilzt bei 223°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, ziemlich gut in heifsem Alkohol. schwerer in kaltem, unlöslich in Aether. Reagirt neutral; verbindet sich mit Säuren und Basen. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung einen fein vertheilten, rothbraunen Niederschlag, der durch überschüssiges Eisenchlorid oder bei sehr gelindem Erwärmen intensiv violett wird. Bei stärkerem Erwärmen geht die violette Farbe in Braun über. Bromwasser erzeugt in der salzsauren Lösung von Methylbromtarkoninsäure eine schwache, orangerothe Trübung; bei anhaltendem Kochen färbt sich die Lösung allmählich intensiv grün. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure im Rohr, in CH_3Cl, HBr und Tarkonsäure $C_{10}H_7NO_3$. Reducirt Silberlösung beim Kochen. — Das Natriumsalz bildet lichtgelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen, unter Entwickelung von Pyridin, zersetzen. — $Ba(C_{11}H_9BrNO_3)_2$. Tiefgelber Niederschlag. — Das salzsaure Salz bildet Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser lösen. — $(C_{11}H_{10}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser.

Aethylbromtarkoninsäure $C_{12}H_{12}BrNO_3 + 2H_2O$. *B.* Beim Kochen von Bromtarkoninäthyljodid $C_{11}H_8BrNO_3.C_2H_5J$ mit Barythydrat oder der freien Base $C_{11}H_8BrNO_3.C_2H_5(OH)$ mit Wasser (GERICHTEN). — Feine, gelbe, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 223—225° zu einer schwarzen Flüssigkeit, unter Entwickelung von CO_2. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, leicht in Alkohol, Essigsäure und Mineralsäuren. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Eisenchlorid erzeugt darin einen rothbraunen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid löst. Hierbei färbt sich die Lösung violett; beim Erwärmen wird die Lösung braun. Aethylbromtarkoninsäure zerfällt, beim Erhitzen mit HCl, in Aethylchlorid, HBr und Tarkonsäure. Verbindet sich mit Basen und Säuren. — Das Baryumsalz ist ein gelber Niederschlag, der in kaltem Wasser fast unlöslich ist und sich in heifsem schwer löst. — $Cu(C_{12}H_{11}BrNO_3)_2$. Gelbgrüner, flockiger Niederschlag. — $(C_{12}H_{12}BrNO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag aus feinen, gelben Nadeln bestehend. Ziemlich leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser.

Tarkonsäure $C_{10}H_7NO_3$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Methyl- oder Aethylbromtarkoninsäure mit koncentrirter HCl auf 150—160° (GERICHTEN, *A.* 212, 184). $C_{11}H_{10}BrNO_3 + 2HCl = C_{10}H_7NO_3.HCl + HBr + CH_3Cl$. — Das Hydrochlorid $C_{10}H_7NO_3.HCl$ bildet lange, glänzende Prismen. Es löst sich schwer in kaltem Wasser; ziemlich leicht in kochendem, gar nicht in kaltem Alkohol, sehr schwer in heifsem; leicht löslich in Natron und Soda. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen unter Bildung von salzsaurer Nartinsäure (?). Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine tief rothbraune Färbung; mit überschüssigem Kupferacetat entsteht, nach einiger Zeit, ein brauner Niederschlag. Durch Natriumdicarbonat wird die freie Tarkonsäure in feinen, gelben Nadeln gefällt, die sich rasch an der Luft bräunen. Uebergiefst man die frisch gefällte Tarkonsäure mit einigen Tropfen koncentrirter Natronlauge, so löst sich die Säure mit brauner Farbe, die Lösung wird an der Luft intensiv grünblau und scheidet allmählich grünblaue Flocken aus (charakteristisch). Tarkonsäure reducirt Silberlösung schon in der Kälte.

Nartinsäure $C_{20}H_{16}N_2O_6$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei 3stündigem Erhitzen von Bromtarkonin mit wenig koncentrirter Salzsäure auf 120—130°, neben CO_2 und CO (GERICHTEN, *A.* 212, 170). $(2C_{11}H_8BrNO_3 + 2H_2O = C_{20}H_{16}N_2O_6 + 2HBr + CO + CH_2O$ (Formaldehyd). Beim Erhitzen von Tarnin mit Salzsäure (G.). — Die freie Base, aus dem salzsauren Salze durch $NaHCO_3$ gefällt, bildet einen feinen, orangerothen Niederschlag, der sich beim Stehen an der Luft rasch braun färbt. Zersetzt sich unter 200°, ohne zu schmelzen. Oxydirt sich leicht; die rothbraune alkalische Lösung färbt sich, an der Luft, intensiv grünblau und scheidet allmählich grünblaue Flocken aus, die sich leicht in Wasser lösen. Nartinsäure reducirt sofort Silberlösung. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung. Basisches Nartinsäuresulfat löst sich in überschüssigem Bromwasser; beim Kochen färbt sich die Lösung allmählich tiefbraun (Bromtarkonin liefert bei gleicher Behandlung eine grüne Lösung). Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Pyridin. Verbindet sich mit Basen. — $C_{20}H_{16}N_2O_6.2HCl$. Hellgelbe Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich, beim Erwärmen, das Salz $C_{20}H_{16}N_2O_6.HCl$ in hellgelben Nadeln aus; es löst sich schwer in kaltem Wasser. Die Hydrochloride färben sich, bei raschem Erhitzen, bei 220° grün, dann allmählich schwarz und schmelzen oberhalb 275° zu einer blauschwarzen Masse. — Das Sulfat bildet gelbe Nadeln; beim

Kochen mit Wasser liefert es ein basisches Salz. — Das Baryumsalz bildet einen flockigen Niederschlag.

Base $C_{20}H_{14}N_2O_6$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem und bromwasserstoffsaurem Tarkonin (und daher auch von bromwasserstoffsaurem Bromcotarnin) oder Bromtarkonin auf 200° (WRIGHT, *Soc.* 32, 535). — Indigblaue, kupferglänzende Masse. — $(C_{20}H_{14}N_2O_6)_4.3HBr$. Gleicht der freien Base. Unlöslich in Alkohol, spurenweise löslich in heifsem Wasser mit violetter Farbe, wenig löslich in kochendem Eisessig mit tiefblauer Farbe. — $(C_{20}H_{14}N_2O_6)_2.H_2SO_4$. Blau, kupferglänzend; löslich in Vitriolöl in tiefrother Farbe.

Cupronin $C_{20}H_{18}N_2O_6$. *B.* Entsteht, neben Tarnin, durch 3—4stündiges Erhitzen von Bromtarkonin mit Wasser auf 130° (GERICHTEN, *A.* 212, 190). Beim Uebergiefsen des Produktes mit Wasser löst sich bromwasserstoffsaures Tarnin, ungelöst bleibt bromwasserstoffsaures Cupronin. — Das freie Cupronin, aus dem Hydrobromid durch $NaHCO_3$ abgeschieden, ist ein schwarzes Pulver. Unlöslich in heifsem Wasser, heifsem Alkohol, Aether oder Benzol; leicht löslich in heifsem Aetznatron und Soda mit tiefbrauner Farbe. Löslich in Vitriolöl und koncentrirter Salzsäure mit fuchsinrother Farbe, die, auf Zusatz von Wasser, blauviolett wird. Löslich in verdünnten Mineralsäuren mit blauvioletter Farbe. Bleibt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 160°, unverändert. — Das Hydrochlorid bildet kupferglänzende Nadeln. — $C_{20}H_{18}N_2O_6.HBr$. Kupferglänzende Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem mit tiefblauer Farbe.

Tarnin $C_{11}H_9NO_4 + 1^1/_2H_2O$. *B.* und *D.* s. Cupronin (GERICHTEN, *A.* 218, 187). — Lange, orangerothe, sehr feine Nadeln. Verliert im Vakuum, über Schwefelsäure, Wasser und wird scharlachroth. Schmilzt nicht bei 290°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bildet mit Säuren schön krystallisirende Salze, die aber schon durch Wasser theilweise zersetzt werden. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 160°, in CO und Nartinsäure. — Das salzsaure Salz bildet hellgelbe, feine Nadeln, die in kaltem Wasser leicht löslich sind. — $(C_{11}H_9NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem unter Zersetzung. Leicht löslich in heifsem Alkohol und in koncentrirter, warmer Salzsäure; krystallisirt aus letzterer in langen Nadeln. — Das Hydrobromid bildet lange, gelbe Nadeln, die sich leicht in kaltem Wasser lösen.

Cuprin $C_{11}H_7NO_3$ oder $C_{22}H_{14}N_2O_6$. *B.* Beim Behandeln von Bromtarkonin mit Brom (GERICHTEN, *A.* 210, 89). $C_{11}H_8BrNO_3 = C_{11}H_7NO_3 + HBr$. — *D.* Man versetzt eine kalt gesättigte, wässrige Lösung von (10 g) salzsaurem Bromtarkonin, in der Kälte, mit Bromwasser (5—6 g Brom enthaltend), bis die Lösung erst nach geraumer Zeit sich braun zu färben beginnt. Dann erhitzt man rasch zum Kochen und fällt die dunkelblaue Lösung mit Soda. — Kupferglänzende Masse, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Zersetzt sich oberhalb 280° unter Entwickelung von Pyridin (?). Löst sich mit grüner Farbe in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Leicht löslich in verdünnten Säuren mit tiefblauer Farbe; die Lösung in koncentrirten Säuren ist braunroth (Bildung von sauren Salzen?). Die Lösung in Vitriolöl färbt sich beim Erwärmen etwas dunkler, ohne dass hierbei Zersetzung eintritt (Tarnin, Cupronin und Nartin werden beim Erhitzen mit Vitriolöl leicht verändert und liefern intensiv rothe Lösungen). Durch Bromwasser geht die blaue Färbung der Cuprinlösungen in gelb über, indem Bromapophyllensäure und dann Dibromapophyllin entstehen. Sehr schwache Base. — Das salzsaure Salz krystallisirt in wasserhaltigen Nadeln, die einen braungelben Metallglanz zeigen. Es ist in Wasser leicht löslich mit blauer Farbe. — Das Platindoppelsalz ist ein tiefblauer, flockiger Niederschlag.

Dibromapophyllin $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4 + 4H_2O$. *B.* Ist das Endprodukt der Einwirkung von Bromwasser auf Bromtarkonin und entsteht aus der vorher gebildeten Bromapophyllensäure (GERICHTEN, *A.* 210, 88). $2C_8H_8BrNO_4 + 4Br = C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.2HBr + 2CO_2$. — *D.* Man versetzt salzsaures Bromtarkonin wiederholt mit Bromwasser, bis zuletzt ein braungelber oder braungrüner Niederschlag entsteht, der sich beim Kochen völlig löst. Die hellgelbe Flüssigkeit wird koncentrirt, indem man, durch vorsichtigen Bromzusatz, die Lösung immer hellgelb erhält. Die nach einigem Stehen der koncentrirten Lösung sich ausscheidenden Krusten krystallisirt man um und zerlegt sie durch Kochen mit $BaCO_3$. — Grofse, sechsseitige Tafeln. Verliert bei 90—100° das Krystallwasser, bräunt sich bei 215—220° und schmilzt bei 229° unter Gasentwickelung zu einer schwarzen Flüssigkeit. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Aether. Die alkalischen Lösungen färben sich beim Kochen allmählich intensiv braunroth. Reducirt, in der Wärme, Silberoxyd. Salzsäure wirkt auf Dibromapophyllin bei 120° nicht ein. Bei 180° entstehen CO_2, CH_3Cl, Dibrompyridin und Methyldibrompyridylium-

chlorid. Bei 200—210° wird durch HCl völlige Spaltung in CO_2, CH_3Cl und Dibrompyridin bewirkt. — Dibromapophyllin ist eine zweisäurige Base; die neutralen Salze gehen, beim Kochen mit Wasser, in basische Salze über. — $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.HCl$. Nadeln. — $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.2HCl$. Grofse, rhombische Tafeln. Verliert an feuchter Luft Salzsäure. — $(C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe, monokline Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, unlöslich in Alkohol. — $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.HBr$. Perlmutterglänzende Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Beginnt bei 170° sich zu zersetzen; fängt bei 190—192° zu schmelzen an, unter starkem Schäumen, und ist bei 204—205° geschmolzen. Bei der trockenen Destillation liefert das Salz CO_2, CH_3Cl, Dibrompyridin und hinterlässt Methyldibrompyridyliumbromid. — $C_{14}H_{10}Br_4N_2O_4.2HBr$. Tetraëderartige Krystalle. — Das Sulfat bildet lange Nadeln. Es ist in Wasser etwas schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Methylnorisonarkotin $C_{21}H_{21}NO_7 + H_2O = OH.C_6H_2(OCH_3)(CH:C_{12}H_{13}NO_3).CO_2H + H_2O = OH.C_6H_2(OCH_3)\langle{CO > \atop CH.C_{12}H_{13}NO_3} + H_2O$ (?). *B.* Aus Methylnoropiansäure und Hydrocotarnin, wie Isonarkotin (LIEBERMANN, *B.* 29, 2042). Man lässt zwei Stunden in der Kälte stehen. — Pulver. Schmilzt bei 209° unter Zersetzung. Krystallisirt, aus Benzol, mit 1/2 Mol. C_6H_6, und schmilzt dann bei 149—151°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in siedendem Wasser. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt. — $C_{21}H_{21}NO_7.HCl$. In kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen. — $(C_{21}H_{21}NO_7.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. — $Na.C_{21}H_{20}NO_7$ (bei 80°). Krystalle (aus Fuselöl). Unlöslich in Alkohol.

Isonarkotin $C_{22}H_{23}NO_7$. *B.* Beim Eintragen, unter Kühlung, eines Gemenges (1 Thl.) aus 1 Mol. Opiansäure und 1 Mol. Hydrocotarnin in (2,5 Thln.) Schwefelsäure (von ca. 73 %) (LIEBERMANN, *B.* 29, 184). Man lässt 12 Stunden in der Kälte stehen, giefst dann in Eiswasser und fällt die filtrirte Lösung durch Soda. — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 194°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroïn. Leicht löslich in verd. HCl, unlöslich in Alkalien. — $C_{23}H_{23}NO_7.HCl + 2H_2O$. Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser. — $(C_{22}H_{23}NO_7.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Hellgelblicher Niederschlag. — $C_{22}H_{23}NO_7.HCl.AuCl_3$ (bei 70°). Chamoisfarbener Niederschlag.

Bromisonarkotin $C_{22}H_{22}BrNO_7 = (CH_3O)_2.C_6HBr\langle{CO > O \atop CH.C_{12}H_{14}NO_3}$. *B.* Man trägt, während 1/4 Stunde, unter Eiskühlung, 15 Thle. H_2SO_4 (von 73 %) in das Gemisch aus 3 Thln. Bromopiansäure und 2 Thln. Hydrocotarnin ein und tröpfelt, nach 1/2 stündigem Stehen bei 0°, unter Kühlung, 20 Thle. Vitriolöl hinzu (LIEBERMANN, *B.* 29, 2041). Man giefst, nach 1/4 stündigem Stehen bei 0°, in Wasser, und fällt durch viel überschüssige Soda. — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit schwach gelblicher Farbe (Unterschied von Isonarkotin). Bei der Reduktion mit Zink und HCl (+ sehr verd. Essigsäure) entsteht Isonarkotin.

Nitroisonarkotin $C_{22}H_{22}N_2O_9 = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)\langle{CO > O \atop CH.C_{12}H_{14}NO_3}$. *B.* Beim Eintragen, unter Umrühren, von 25 Thln. Vitriolöl in das, unter Kühlung bereitete, Gemisch von 5 Thln. Nitroopiansäure, 4 Thln. Hydrocotarnin und 25 Thln. H_2SO_4 (von 73 %) (LIEBERMANN, *B.* 29, 2042). Man lässt 3 Stunden in der Kälte stehen, giesst dann in Wasser und fällt durch Soda. — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe.

14. **Gnoskopin** $C_{22}H_{23}NO_4$. *V.* Im Opium. Findet sich in den Mutterlaugen von der Reindarstellung des Narkotins (SMITH, *J.* 1878, 873; *B.* 26 [2] 593). — *B.* Narkotin wandelt sich, beim Erhitzen mit Eisessig auf 130°, theilweise in Gnoskopin um (SM.). — Lange Nadeln. Schmilzt bei 228°. Löslich in 1500 Thln. kalten Alkohols; leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol; unlöslich in Alkalien und Fuselöl. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure karminroth wird. — Die Salze krystallisiren gut und reagiren sauer. — $C_{22}H_{23}NO_7.HCl + 3H_2O$. Flache, glasglänzende Prismen.

15. **Oxynarkotin** $C_{22}H_{23}NO_8$ (bei 100°). *V.* und *D.* Begleitet das Narceïn bei der Darstellung dieses Alkaloïds. Man löst das Gemenge in einer bekannten Menge verdünnter, heifser Schwefelsäure, neutralisirt die Lösung mit der theoretischen Menge Natron und kocht den entstandenen Niederschlag mit Wasser aus, wobei Oxynarkotin zurück bleibt. Es wird aus Alkohol umkrystallisirt (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 461). — Sehr kleine Krystalle. Etwas löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kochen-

dem Alkohol, unlöslich in Benzol, Aether, $CHCl_3$. Verkohlt zum Theil beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150°. Liefert, bei der Oxydation mit Eisenchlorid, Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$ und Cotarnin. — $C_{22}H_{23}NO_8.HCl + 2H_2O$. Krystalle. — $(C_{22}H_{23}NO_8.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°).

18. **Papaverosin.** *V.* In den getrockneten Samenkapseln des Mohns (DESCHAMPS, *J.* 1864, 446). — Prismen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird durch Schwefelsäure violett gefärbt. — Das salzsaure Salz ist gummiartig.

17. **Xanthalin** $C_{37}H_{36}N_2O_9$. *V.* Im Opium (T. u. A. SMITH, *B.* 26 [2] 592). — Pulver. Schmelzp.: 206°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in kochendem Weingeist, leicht in $CHCl_3$. Wird von Zink (+ H_2SO_4) zu Hydroxanthalin reduzirt. — Die Salze sind gelb. — $C_{37}H_{36}N_2O_9.2HCl + 4H_2O$. Gelbe Nadeln.

Hydroxanthalin $C_{37}H_{38}N_2O_9$. *B.* Beim Behandeln von Xanthalin mit Zink und verd. H_2SO_4 (T. u. A. SMITH, *B.* 26 [2] 593). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Die Lösung in Vitriolöl ist tiefviolett.

72. Alkaloïde der **Pereiro-Rinde.** Die Rinde stammt von Geissospermum Vellosii oder Geiss. laeve und wird in Brasilien als Fiebermittel benutzt (HESSE, *A.* 202, 141).

Reaktionen und Nachweis der Alkaloïde in der Pereiro-Rinde: DRAGENDORFF, *Fr.* 22, 151.

1. **Geissospermin** $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$ oder $C_{23}H_{28}N_2O_4$. *D.* Die Rinde wird mit Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug abdestillirt und der Rückstand mit Soda und viel Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit verdünnter Essigsäure und behandelt die essigsaure Lösung mit NH_3 und Aether. Hierdurch fällt Geissospermin aus, während Pereirin gelöst bleibt. — Kleine Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 189° (FREUND, FAUVET, *B.* 26, 1084). Fast unlöslich in Wasser und Aether; leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 1,5 ist $[\alpha]_D = -93,37°$. Löst sich in eisenoxydhaltigem Vitriolöl mit intensiv blauer Farbe. — Die Salze krystallisiren meistens; das salzsaure Salz ist amorph. — $(C_{19}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 130°). Blassgelber, flockiger Niederschlag.

Das Geissospermin $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$ (HESSE) schmilzt gegen 160°, ist verschieden von dem $C_{23}H_{28}N_2O_4$ von FREUND und FAUVET; dieses krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei 189°.

2. **Pereirin** $C_{19}H_{24}N_2O$. Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 124° unter Rothfärbung. Aeufserst wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. — Das Sulfat ist amorph. — $(C_{19}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelblichgrauer, amorpher Niederschlag.

3. **Vellosin** $C_{23}H_{28}N_2O_4 = C_{21}H_{22}N_2O_2(OCH_3)_2$. *V.* In der Pereirorinde (von Geissospermum Vellosii; Brasilien) (FREUND, FAUVET, *A.* 282, 247). — Trimetrische (TRAUBE, *A.* 282, 250) Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 189° unter Bräunung. Unlöslich in Wasser, löslich in $CHCl_3$. Für die Lösung von 2,7 g zu 25 ccm $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = +22,8°$. Geht, beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren, in Apovellosin $C_{46}H_{54}N_2O_7$ über. Beim Kochen mit konc. HBr entsteht erst Apovellosin, dann Apovellosol. Bei längerem Kochen mit konc. Kalilauge entsteht eine bei 135—145° schmelzende Base. Giftig; wirkt wie Brucin. — $C_{23}H_{28}N_2O_4.HCl + H_2O$. Schmilzt, bei 180°, unter Aufschäumen und wasserfrei bei 245—248°. — $(C_{23}H_{28}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt gegen 80°. — $C_{23}H_{28}N_2O_4.HBr + H_2O$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 194 bis 195°. Krystallirt aus absol. Alkohol wasserfrei. — $C_{23}H_{28}N_2O_4.HJ + H_2O$. Säulen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 217—218°. — $C_{23}H_{28}N_2O_4.HNO_3 + H_2O$. Säulen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich gegen 225°. — $C_{23}H_{28}N_2O_4.H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 210°.

Jodmethylat $C_{23}H_{28}N_2O_4.CH_3J$. Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 264° (FREUND, FAUVET, *A.* 282, 255).

Apovellosin $C_{46}H_{54}N_4O_7 = C_{42}H_{42}N_4O_3.(OCH_3)_4$. *B.* Bei 5 Minuten langem Kochen von Vellosin mit überschüssiger HCl (spec. Gew. = 1,1) (FREUND, FAUVET, *A.* 282, 256). Man fällt mit Soda. — Amorph. Schmelzp.: 60—70°. Fast unlöslich in Wasser, äufserst leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die Lösung in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure färbt sich allmählich violett. Die salzsaure Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv carmoisinroth gefärbt. Liefert, beim Erhitzen mit konc. Kalilauge, Apovellosidin $C_{42}H_{54}N_4O_6$. — $C_{46}H_{54}N_4O_7.4HBr$ (bei 105°). Prismen. Schmilzt, bei 210°, unter Aufschäumen. — $C_{46}H_{54}N_4O_7.4HJ + 4H_2O$. Prismen. Schmilzt bei 253—254° unter Zersetzung.

Jodmethylat $C_{46}H_{54}N_4O_7.2CH_3J$. Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 265° (FREUND, FAUVET).

Apovellosol $C_{42}H_{46}N_4O_7$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei längerem Kochen von Vellosin mit konc. HBr (FREUND, FAUVET, *A.* 282, 261). — $C_{42}H_{46}N_4O_7.4HBr + 5H_2O$. Krystalle. Schmelzp.: 245°. Die salzsäurehaltige Lösung wird durch $FeCl_3$ carmoisinroth gefärbt. — $C_{42}H_{46}N_4O_7.4HJ + 5H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich gegen 235°.

Apovellosidin $C_{42}H_{54}N_4O_6 = C_{38}H_{42}N_4O_2(OCH_3)_4$. *B.* Beim Eindampfen von Apovellosin mit konc. Kalilauge (FREUND, FAUVET, *A.* 282, 262). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 154°. — $C_{42}H_{54}N_4O_6.4HCl.PtCl_4$. Braunrothe Nadeln. Schmilzt bei 203° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{42}H_{54}N_4O_6.3HBr + 6H_2O$. Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 235°.

Jodmethylat $C_{42}H_{52}N_4O_5.2CH_3J$. Nadeln. Schmilzt, bei 262°, unter Bräunung (FREUND, FAUVERT).

73. Pillijanin $C_{15}H_{24}N_2O$. *V.* In Lycopodium Saururus *Lam.* (Südamerika) (ARATA, CANZONERI, *G.* 22 [1] 149). Man kocht die zerkleinerten Pflanzen mit weinsäurehaltigem Wasser aus, engt die Auszüge ein, giebt überschüssiges Kalkhydrat hinzu und verdunstet zur Trockne. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht und das in den Alkohol übergegangene Alkaloïd zunächst an H_2SO_4 gebunden. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 64—65°. — $(C_{15}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe, unbeständige Krystalle. — $(C_{15}H_{24}N_2O)_2.H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Zerfliefsliche Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol.

74. Alkaloïde in **Pilocarpus-Blättern.** Im Jaborandi, den Blättern von Pilocarpus pennatifolius *Lemaire* (HARNACK, MEYER, *A.* 204, 67).

1. **Pilocarpin** $C_{11}H_{16}N_2O_2 = (CH_3)_3\overset{O-CO}{\dot{N}\;.\;\dot{C}}(CH_3).C_5H_4N$ (?). *B.* Bei der Oxydation von Pilocarpidinjodmethylat durch $KMnO_4$ (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 234). — *D.* GERRARD; HARDY, *J.* 1875, 845; POEHL, *Dissertation*, *St. Petersburg*, 1879, 28; *J.* 1880, 993, 1074. — Krystallisirt. Rechtsdrehend (PETIT, *B.* 10, 896). $[\alpha]_D = +101,6°$ für eine 7,24procentige Lösung (POEHL). Löst sich in Alkalien unter Bildung von Salzen der Pilocarpinsäure $C_{11}H_{18}N_2O_3$, aus welchen Säuren aber sofort Pilocarpin fällen (HARDY, CALMELS, *B.* 46, 479). Liefert, bei starkem Erhitzen mit Kali, Trimethylamin (?) (H., M.). Nach CHASTAING (*Bl.* 37, 522) werden hierbei Methylamin, CO_2, Buttersäure und Pyridin erhalten. Bei der trockenen Destillation von Pilocarpin oder Pilocarpidin mit Baryt entsteht Jabonin $C_9H_{14}N_2$. Liefert beim Erhitzen für sich Jaborinsäure, Jaborin und Pilocarpidin. Das salpetersaure Pilocarpidin erhält man beim Behandeln von Pilocarpin mit (300 Thln.) rauchender Salpetersäure (CHASTAING, *Bl.* 38, 250). Zerfällt, beim Behandeln mit HCl, in Holzgeist und Pilocarpidin. Wird durch Kochen mit Wasser zerlegt in Trimethylamin (?) und m-Pyridinmilchsäure (H., C.). $C_{11}H_{16}N_2O_2 + H_2O = N(CH_3)_3 + C_5H_4N.C(OH,CH_3).CO_2H$. $KMnO_4$ erzeugt NH_3, $N(CH_3)_3$ und Pyridintartronsäure $C_5H_4N.C(OH)(CO_2H)_2$, welche durch weitere Oxydation in m-Pyridincarbonsäure übergeht. Hält nach HERZIG u. MEYER (*M.* 16, 606) nur eine Methylgruppe am Stickstoff. Giftig; wirkt wie Nikotin. Verbindet sich mit KOH, NaOH und Baryt. Die Salze sind firnissartig, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (von 90%), aber sehr wenig löslich in absolutem Alkohol. Säuren, sogar CO_2, scheiden aus den Salzen wieder Pilocarpin ab (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 221). Das Baryumsalz giebt mit Kupferchlorid einen grünen, pulverigen Niederschlag $Cu(C_{11}H_{17}N_2O_3)_2$ und mit Silbernitrat einen käsigen Niederschlag $Ag.C_{11}H_{17}N_2O_3$. — $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl$. Nadeln; leicht löslich in Alkohol (POEHL). — $(C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne, gelbe Täfelchen (aus heifsem Wasser). — $C_{11}H_{16}N_2O_2.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver, sehr schwer löslich (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 220). — $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl.AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag. Liefert, beim Kochen mit Alkohol, Krystalle des Salzes $C_{11}H_{16}N_2O_2.AuCl_3$. — $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl.2AuCl_3$. Mikroskopische Nadeln (H., C., *Bl.* 48, 220). — $C_{11}H_{16}N_2O_2.2AuCl_3$. Nadeln (H., C.). — $C_{11}H_{16}N_2O_2.AgNO_3$. Oel, das langsam zu mikroskopischen Nadeln erstarrt (H., C.). — $C_{11}H_{16}N_2O_2.2AgNO_3$. Feine Nadeln (H., C.). — $C_{11}H_{16}N_2O_2.HSCN.Cr(NH_3)_2(SCN)_3$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 45, 368).

Dichlorpilocarpin $C_{11}H_{14}Cl_2N_2O_2$. Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Chloroformlösung von Pilocarpin, bei Lichtabschluss, entsteht das firnissartige Chlorid $C_{11}H_{14}Cl_2N_2O_2.HCl.Cl_2$ (CHASTAING, *J.* 1885, 1724). Dasselbe wandelt sich nach 8 bis 10 Wochen in die in Blättern krystallisirende Verbindung $C_{11}H_{14}Cl_2N_2O_2.HCl$ um, aus welcher Ag_2O dickflüssiges Dichlorpilocarpin abscheidet.

Wird beim Chloriren des Pilocarpins nicht für Ausschluss von Feuchtigkeit gesorgt, so entsteht die Verbindung $C_{10}H_{14}Cl_2N_2O_2$ (CHASTAING).

Dibrompilocarpin $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2$. Versetzt man eine Lösung von Pilocarpin in $CHCl_3$ mit Brom, so bilden sich goldgelbe Krystalle des Superbromids $C_{11}H_{14}Br_2N_2O_2.HBr.Br_2$, aus welchem Silberoxyd das Dibrompilocarpin als zähe Masse abscheidet (CHASTAING, *Bl.* 42, 296). Behandelt man Pilocarpin, in Gegenwart von Wasser, mit Brom, so resultirt die Verbindung $C_{10}H_{14}Br_2N_2O_4.HBr.Br_2$ (CHASTAING).

Jodpilocarpin $C_{11}H_{15}JN_2O_2$. Beinahe feste Masse (CHASTAING, *J.* 1885, 1724).

Methylpilocarpin. Das Jodid $C_{11}H_{16}N_2O_2.CH_3J$ entsteht beim Erhitzen von Pilocarpin mit überschüssigem Methyljodid (HARNACK, MEYER). — $(C_{12}H_{19}N_2O_2.Cl)_2PtCl_4$ Krystalle.

Aethylpilocarpin. Das Jodid $C_{11}H_{16}N_2O_2.C_2H_5J$ bildet kleine, leicht lösliche Krystalle, welche gegen 30° schmelzen (CHASTAING, *J.* 1885, 1724). — $C_{11}H_{16}N_2O_2.C_2H_5Br$. Wird gegen 60° flüssig (CH.).

2. **Pilocarpidin** $C_{10}H_{14}N_2O_2$. *V.* In den Jaborandi-Blättern (HARNACK, *A.* 238, 230). — *D.* Wird neben Pilocarpin gewonnen. Bindet man das rohe Pilocarpin an HNO_3, so krystallisirt erst Pilocarpinnitrat; das Pilocarpidinnitrat bleibt in der Mutterlauge. Zur Reinigung stellt man das Goldsalz dar und krystallisirt dieses aus Eisessig um (MERCK, *Privatmitth.*). — Syrup. Beim Erhitzen der Salze mit konc. Kalilauge auf 200° wird Dimethylamin abgespalten. — Für die Lösung des Hydrochlorids (1,17 g) in (18,6 g) Wasser ist $[\alpha]_D = 72°$. — Pilocarpidin äußert pharmakologische Wirkungen wie Pilocarpin, nur schwächer. — $(C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Orangegelbe Blättchen oder kleine, dunkelrothe Pyramiden (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. Wird bei 100° wasserfrei. Das entwässerte Salz schmilzt bei 186—190° unter Zersetzung. — $C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl.AuCl_3$. Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 125—128° (MERCK). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — Das Nitrat bildet zolllange Säulen.

Jodmethylat $C_{10}H_{14}N_2O_2.CH_3J$ (MERCK). — $(C_{10}H_{14}N_2O_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Prismen. Schmelzp.: 178°.

Jaboridin $C_{10}H_{12}N_2O_3$. *B.* Bei wiederholtem Abdampfen von Pilocarpidin mit Säuren (HARNACK, *A.* 238, 234). — Syrup. Löslich in Wasser, nicht ganz leicht löslich in Aether. Wirkt auf den Organismus ähnlich wie Jaborin, aber schwächer. — Das Hydrochlorid ist ein Syrup, der sich leicht in Wasser löst. — $(C_{10}H_{12}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Amorph. Schmilzt bei 110—120°.

3. **Jaboridin** $C_{10}H_{12}N_2O_3$. *V.* Im falschen Jaborandi (von Piper reticulatum) (PARODI, *J.* 1875, 844). — Krystallinisch. Leicht löslich in Fuselöl und Benzol, schwer in Aether und in verdünnten Säuren.

4. **Jaborin** $C_{22}H_{32}N_4O_4$. *V.* Findet sich, außer in Pilocarpus-Blättern, im falschen Jaborandi (den Blättern von Piper reticulatum u. a.) (HARNACK, MEYER, *A.* 204, 79). Ist in den Mutterlaugen von der Darstellung des Pilocarpins enthalten. — *B.* Entsteht, neben Jaborinsäure, beim Erhitzen von Pilocarpin für sich auf 150° (HARNACK, MEYER; HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 224). — Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. In Aether leichter, in Wasser weniger löslich als Pilocarpin. Wird durch Kalilauge oder HCl in Pilocarpidin umgewandelt. Sehr starke Base. Die Salze sind amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Platindoppelsalz ist in Alkohol leichter löslich als das Platinsalz des Pilocarpins. — Giftig; wirkt ähnlich wie Atropin.

Salze: HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 825. — $2C_{22}H_{32}N_4O_4.PtCl_4$. Gelatinöser Niederschlag. — $C_{22}H_{32}N_4O_4.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — $C_{22}H_{32}N_4O_4.2HCl.PtCl_4$. Niederschlag. — $C_{22}H_{32}N_4O_4.2AuCl_3$. Niederschlag.

Jaborinsäure $C_{19}H_{25}N_3O_5$. *B.* Entsteht, neben Jaborin und Pilocarpidin $C_{10}H_{12}N_2O_3$, bei raschem Erhitzen von Pilocarpin auf 150° (HARDY, CALMELS, *Bl.* 46, 479; 48, 225). Man behandelt das Produkt mit Barytlösung und entfernt, durch Schütteln mit Aether, das Jaborin. Man neutralisirt die Barytlösung durch CO_2, fällt mit $AgNO_3$ und zerlegt das Silbersalz durch H_2S. — Wird durch Kalilauge oder HCl in Pilocarpidin und Pyridinmilchsäure $C_8H_9NO_3$ zerlegt. Gleicht dem Jaborin. — $2C_{19}H_{25}N_3O_5 + PtCl_4$. Zäher Niederschlag. — $2C_{19}H_{25}N_3O_5 + PtCl_4 + 2(C_{19}H_{25}N_3O_5.PtCl_4)$. Gelbes Pulver. — $(C_{19}H_{25}N_3O_5.HCl)_2.PtCl_4$. Zäher Niederschlag. — $C_{19}H_{25}N_3O_5.2AuCl_3$. — $Ag.C_{19}H_{24}N_3O_5$. Wird, aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol gefällt. — $Ag.C_{19}H_{24}N_3O_5 + AgNO_3$. Käsiger Niederschlag.

Pilocarpidin $C_{10}H_{14}N_2O_2 = N(CH_3)_2.C(CH_3,C_5H_4N).CO_2H$ (?). *B.* Beim Behandeln von Pilocarpin mit HCl (CHASTAING; HARDY, CALMELS, *Bl.* 46, 479). $C_{11}H_{16}N_2O_2 + H_2O$

$= C_{10}H_{14}N_2O_2 + CH_3.OH$. Durch Kochen von Jaborin mit HCl oder mit Kalilauge (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 224). Entsteht auch bei 48stündigem Kochen von Pilocarpin. oder Pilocarpinbaryt mit Wasser; bei 24sündigem Erhitzen von trockenem Pilocarpin auf 120° oder bei $^1/_2$stündigem Erhitzen von trockenem Pilocarpinbaryt auf 120° (H., C., *Bl.* 48, 222). m-Pyridinmilchsäure $C_5H_4N.C(OH.CH_3).CO_2H$ liefert mit PBr_3 m-Pyridinbrompropionsäure $C_5H_4N.CBr(CH_3).CO_2H$. Durch Erhitzen dieser Säure mit Trimethylamin auf 150° entsteht Pilocarpidin (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 233). — Gleicht dem Pilocarpin, wird aber durch überschüssiges $AuCl_3$ nicht gefällt. Verbindet sich mit Alkalien und Erden; die Salze sind gummiartig, löslich in Wasser und in Alkohol von 90%, unlöslich in absolutem Alkohol. Die Salze werden durch CO_2 zerlegt. — $Ag.C_{10}H_{13}N_2O_2$. Nadeln. — $2C_{10}H_{14}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Kleine, rothe Prismen. — $C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Prismen. — $C_{10}H_{14}N_2O_2.AuCl_3$. Dunkelgelbe Blättchen. Schmelzpunkt: 144—145°.

Methylpilocarpidin. Das Jodmethylat $C_{10}H_{14}N_2O_2.CH_3J$ entsteht leicht bei 60° (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 233). Krystallisirt schwer. — $C_{10}H_{14}N_2O_2.CH_3Cl.AuCl_3$. Grofse, prismatische Nadeln. Schmilzt unter Verlust von CH_3Cl.

Jabonin $C_9H_{14}N_2 = m C_5H_4N.CH(CH_3).N(CH_3)_2$. *B.* Bei der trocknen Destillation von Pilocarpin oder Pilocarpidin mit Baryt (HARDY, CALMELS, *Bl.* 48, 231). — Uebelriechendes Oel. Siedep.: 235—240°. — Die Verbindungen $2C_9H_{14}N_2.PtCl_4$, — $(C_9H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$, — $C_9H_{14}N_2.AuCl_3$, — $C_9H_{14}N_2.HCl.AuCl_3$ sind amorph.

75. Piperin $C_{17}H_{19}NO_3 = C_5H_{10}.N.CO.C_4H_4.C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$. *V.* Im schwarzen Pfeffer (den nicht völlig reifen Früchten von Piper nigrum *L.*), weifsen Pfeffer (die innersten Kerne von P. nigrum), langen Pfeffer (die unreifen Fruchtkolben von Piper longum *Rumph.*); in den Früchten von Cubeba Clusii *Miquel* (schwarzer Pfeffer von Westafrika) (STENHOUSE, *A.* 95, 106). — *B.* Durch Erwärmen der Benzollösungen von Piperidin und Piperinsäurechlorid (RÜGHEIMER, *B.* 15, 1390). — *D.* Gepulverter Pfeffer wird $^1/_4$ Stunde lang mit Kalkmilch gekocht, dann im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Das in den Aether übergegangene Piperin wird aus Alkohol umkrystallisirt (CAZENEUVE, CAILLOT, *J.* 1877, 891). — Pfeffer von Sumatra hält im Mittel 8,10%, weifser Pfeffer von Singapore 7,15%, schwarzer Pfeffer von Singapore 9,15% Piperin (C., C.). — Monokline Säulen (DAUBER, *A.* 74, 204; SCHABUS, *J.* 1854, 525). Schmelzp.: 128—129,5°. Wenig löslich in kochendem Wasser; in Alkohol leichter löslich als in Aether, leicht in Benzol. Unlöslich in verdünnten Säuren; löst sich in Vitriolöl mit rubinrother Farbe. Inaktiv. Fast geschmacklos; die alkoholische Lösung schmeckt scharf pfefferartig. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Piperidin und Piperinsäure (BABO, KELLER, *J.* 1857, 413). $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4$. — $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.HCl.HgCl_2$. Trikline Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (HINTERBERGER, *A.* 77, 204). — $(C_{17}H_{19}NO_3)_4.2HCl.PtCl_4$. Dunkelorangerothe, monokline Krystalle (WERTHEIM). Sehr wenig löslich in Wasser, unter Zersetzung; ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $(C_{17}H_{19}NO_3)_2.HJ.J_2$. Stahlblaue, lange Nadeln (rhombische Prismen). Schmelzp.: 145°. Ziemlich leicht löslich in Weingeist, leicht in CS_2 und sehr leicht in $CHCl_3$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 328).

76. Piperovatin $C_{16}H_{21}NO_2$. *V.* In Piper ovatum *Vahl* (Westindien) (DUNSTAN, GARNETT, *Soc.* 67, 97). Wird der Pflanze durch Aether entzogen (DUNSTAN, CARR, *Proceed. chem. soc.* Nr. 155, 178). — Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 123°. Unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien. Sehr schwer löslich in Ligroïn und in absol. Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton.

77. Piturin C_6H_8N (?). *V.* In den Blättern und Zweigen einer australischen Drogue, von Anthocercis Hopwoodii (Duboisia Hopwoodii, D. Pituri) abstammend (?) (LIVERSIDGE, *J.* 1881, 958; vgl. GERRARD, *J.* 1878, 915). — Flüssig. Riecht nikotinähnlich. Siedep.: 243—244°. — $(C_6H_8N)_2.HCl.5HgCl_2$. Rhombische Prismen.

Nach PETIT (*J.* 1879, 791) ist Piturin identisch mit Nikotin.

78. Protamin. a. ***Salmin (Lachs-Protamin)*** $C_{16}H_{31}N_9O_3$. *V.* In den Samenfäden des Lachses zur Zeit der Reife (im December), neben Guanin und Sarkin (MIESCHER, *B.* 7, 376). — *D.* Das Sekret der Samenfäden wird mit Alkohol erschöpft, dann mit sehr verdünnter Salzsäure (1procentig) wiederholt kalt ausgezogen und die saure Lösung in Platinchlorid getropft. Der Platinniederschlag wird mit verdünntem Platinchlorid und dann mit absolutem Alkohol gewaschen (MIESCHER; PICCARD, *B.* 7, 1714). Man schüttelt zer-

hackte Lachstestikel anhaltend mit Wasser und fällt die colirte, milchige Flüssigkeit durch einige Tropfen Essigsäure. Der erhaltene Niederschlag wird mehrmals mit Alkohol ausgekocht, mit Aether extrahirt und an der Luft getrocknet. Je 100 g des trocknen Niederschlages werden dreimal mit je 500 ccm Schwefelsäure (von 1 %) $^1/_4$ Stunde lang behandelt und die Filtrate durch die dreifache Menge Alkohol gefällt. Hierdurch wird Salminsulfat niedergeschlagen (Kossel, *H.* 22, 178). — Das freie Protamin, aus der Verbindung mit Phosphormolybdänsäure durch Baryt abgeschieden, ist gummiartig. Löst sich in Wasser mit alkalischer Reaktion; unlöslich in Alkohol und Aether. Nicht unzersetzt flüchtig. — Die Protaminsalze geben mit gelbem Blutlaugensalz eine milchige Trübung, gebildet durch mikroskopische, halbflüssige Tropfen, die sich in viel Säure lösen. (Charakteristische, empfindliche Reaktion.) Mit $CuSO_4$ und Natronlauge entsteht eine violette Lösung. — $C_{16}H_{81}N_9O_3.2HCl.PtCl_4$. Gelbes Pulver (P.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in überschüssiger Salzsäure. — Das Nitrat scheidet sich in schweren Tropfen aus, die zu einer krystalloïdischen Masse austrocknen (P.). — $C_{16}H_{81}N_9O_3.H_2SO_4$. Leicht löslich in heifsem Wasser und fällt daraus ölig nieder. Die wässrige Lösung wird durch NaCl und Natriumpikrat gefällt.

b. ***Sturin.*** *V.* In den Testikeln des Störs (Kossel, *H.* 22, 181). — Gleicht dem Salmin. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entstehen Histidin und Arginin.

Histidin $C_6H_9N_3O_2$. *B.* Entsteht, neben Arginin u. A., bei 8stündigem Kochen von 20 g Sturinsulfat mit 60 g Vitriolöl und 120 ccm Wasser (Kossel, *H.* 22, 181). Man entfernt die Schwefelsäure und fällt dann, durch $HgCl_2$, Histidinsalz. Entsteht, neben anderen Körpern, beim Kochen von Eiweifskörpern (Caseïn, Albumin, Hornsubstanz) mit Salzsäure (Hedin, *H.* 22, 191). — Blätter. Löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_6H_9N_3O_2.HCl + H_2O$. Dicke, trimetrische (Bauer, *H.* 22, 182, 285) Tafeln. Unlöslich in Alkohol. Inaktiv. — $Ag_2.C_6H_7N_3O_2 + H_2O$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag (H.).

Protamine verbinden sich mit löslichen Albuminaten zu Verbindungen, die sich wie Histon verhalten (K., *H.* 22, 186).

79. Pupin $C_{14}H_{20}N_2O_5$. *V.* In den Häuten der Puppen einiger Lepidopteren (Pieris brassicae u. A.) (Griffiths, *B.* 25 [2] 758). — Amorph. Wird durch Kochen mit Säuren zerlegt in CO_2 und Leucin.

80. Ratanhin $C_{10}H_{13}NO_3$. *V.* Im amerikanischen Ratanhiaextrakt, das durch Auskochen der Wurzelrinde von Krameria triandra (Peru) mit Wasser bereitet wird (Ruge, *J.* 1862, 493). In Ferreirea spectabilis (Brasilien) (Peckolt, *J.* 1869, 773; Gintl, *J.* 1869, 774). — *D.* Die verdünnte wässrige Lösung des Ratanhiaextraktes wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit, verdunstet und das ausgeschiedene Ratanhin durch Umkrystallisiren aus Ammoniak gereinigt (Ruge). — Grofse Krystalldrusen, aus weichen Nadeln bestehend. 1 Thl. löst sich in 125 Thln. siedenden Wassers, in 2345 Thln. siedenden Alkohols und in 9840 Thln. Alkohol bei 15° (Ruge). Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Leicht löslich in NH_3. Homolog mit Tyrosin und diesem in vielfacher Hinsicht ähnlich. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Färbt sich, beim Erhitzen mit einer Lösung von Quecksilberoxydnitrat, rosenroth. Erhitzt man Ratanhin mit einer nicht zu grofsen Menge mäfsig starker Salpetersäure, so erhält man eine rosenrothe Lösung, die blau und endlich grün wird und fluorescirt (Kreitmair, *A.* 176, 69). (Charakteristisch). Die Sulfonsäure verhält sich gegen Eisenchlorid wie Tyrosinschwefelsäure. Ratanhin wird nicht gefällt durch Bleiessig.

Salze: Gintl. Ra = $C_{10}H_{13}NO_3$. — Die Salze $Na_2.C_{10}H_{11}NO_3$ und $K_2.C_{10}H_{11}NO_3$ sind amorph, zerfliefslich; durch CO_2 zerlegbar. — $Mg.C_{10}H_{11}NO_3$, $Ca.C_{10}H_{11}NO_3$ und $Sr.C_{10}H_{11}NO_3 + 2H_2O$ sind amorph. — $Ba.C_{10}H_{11}NO_3 + 2H_2O$. Gummiähnliche Masse. — $Ag_2.C_{10}H_{11}NO_3$. Mikrokrystallinischer Niederschlag, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. — Ra.HCl. Monokline Säulen; wird durch viel Wasser zersetzt. — $(Ra.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, röthlichgelbe Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Ra.H_2SO_4$. Rhombische Krystalle. — $Ra.H_3PO_4$. Rhombische (?) Prismen.

Ratanhinsulfonsäure $C_{10}H_{12}NO_3(SO_3H) + H_2O$. *D.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Ratanhin mit 5 Thln. Vitriolöl (Ruge). — Grofse, quadratische Tafeln (aus absolutem Alkohol). Giebt, mit Eisenchlorid, eine violette Färbung. — $Ba(C_{10}H_{12}NSO_6)_2 + 5H_2O$. Amorph. — $Ba.C_{10}H_{11}NSO_6 + 2^1/_2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln.

81. Alkaloïde in den **Remijia**-Rinden. Die Rinde von Remijia Purdieana *Wedd.* (Provinz Antioquia, Republ. Columbia) hält Cinchonin, Cinchonamin, Concusconin, Chairamin Conchairamin, Chairamidin und Conchairamidin (Hesse, *A.* 225, 211).

1. **Cinchonamin** $C_{19}H_{24}N_2O$. *V.* Neben Cinchonin und anderen Alkaloïden in der Rinde von Remijia Purdieana (ARNAUD, *A. ch.* [6] 19, 23; HESSE, *A.* 225, 218). — *D.* Die zerkleinerte Rinde wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die Lösung durch NH_3 gefällt, der gewaschene und der an Luft getrocknete Niederschlag in kochendem, starkem Alkohol gelöst und die Lösung mit verd. HNO_3 angesäuert. Man krystallisirt das nach einigen Tagen auskrystallisirte Cinchonaminnitrat aus heifsem Wasser um und zerlegt es dann durch NH_3 (ARNAUD). Das freie Cinchonamin löst man in Essigsäure, fällt die Lösung mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (HESSE). — Glänzende Nadeln, orthorhombische Krystalle (FRIEDEL, *A. ch.* [6] 19, 100) (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Unlöslich in kaltem Wasser. 1 Thl. löst sich bei 17° in 31,6 Thln. Alkohol (von 90%) und in 100 Thln. Aether (spec. Gew. = 0,72) (A.). Leicht löslich in heifsem $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, sehr wenig in Ligroïn. Die alkoholische Lösung schmeckt sehr bitter und reagirt alkalisch. Wird durch Eisenchlorid oder Chlor + Ammoniak nicht gefärbt. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol von 97% und bei p = 2, t = 15° ist $[\alpha]_D = +121,1°$ (H.). Beim Erwärmen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Dinitrocinchonamin. Essigsäureanhydrid liefert ein Monoacetylderivat. Wirkt viel stärker fiebertreibend als Chinin; giftig.

Isomer mit Hydrocinchonin (S. 836).

Salze: HESSE; ARNAUD. — Cn = $C_{19}H_{24}N_2O$. — Cn.HCl. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser. Krystallisirt, aus völlig neutraler Lösung, mit $1H_2O$ (ARNAUD). — $(Cn.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. — Cn.HBr. Lange, platte Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Cn.HJ. Lange, platte Prismen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Cn.HNO_2$. Kleine Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 174°; 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 13,8° 0,63 Thle. Salz (GAMMARELLI, *G.* 22 [2] 642). — $Cn.HNO_3$. Kurze Prismen (charakteristisches Salz). Schmelzp.: 195°. Ziemlich leicht löslich in kochendem, fast unlöslich in salpetersäurehaltigem Wasser. 100 Thle. Alkohol (von 94%) lösen bei 15° 0,825 Thle. (AR.). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 11,5° 0,21 Thle. GAMMARELLI, *G.* 22 [2] 637). — $Cn.H_2S_2O_3$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cn.H_2SO_4$. Prismen. Für die wässrige Lösung ist bei 15°, bei p = 2,4 $[\alpha]_D = +34,9°$ und bei p = 6 $[\alpha]_D = 37,4°$. — $Cn_2.H_2SO_4$. Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser. Bei p = 2 und t = 15° ist, für die wässrige Lösung, $[\alpha]_D = +36,7°$ (H.); bei p = 3 ist $[\alpha]_D = 42,2°$ (A.). — Cn.CNSH. Blättchen und kurze Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Malat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_4H_6O_5 + H_2O$. Blättchen; Schmelzp.: 160°; 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,8 Thle. (A.). — Tartrat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_4H_6O_6$. Kurze Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,15 Thle. (A.). — Citrat $(C_{19}H_{24}N_2O)_2.C_6H_8O_7$. Warzen; 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 1,95 Thle. (A.).

Jodmethylat $C_{19}H_{24}N_2O.CH_3J + H_2O$. Cinchonamin verbindet sich, in Gegenwart von Holzgeist, leicht mit Methyljodid (HESSE, *A.* 225, 228; ARNAUD, *A. ch.* [6] 19, 113). — Derbe Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 208—209°; krystallisirt wasserfrei (A.). Leicht löslich in Weingeist, wenig in heifsem Wasser. — Die freie Base, aus dem Jodid mit Ag_2O abgeschieden, ist stark alkalisch und geht, beim Kochen mit Natronlauge, in Methylcinchonamin über. — $C_{19}H_{24}N_2O.CH_3Cl$. Amorph. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $(C_{19}H_{24}N_2O.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Methylcinchonamin $C_{20}H_{26}N_2O = C_{19}H_{23}N_2O(CH_3)$. *B.* Beim Kochen von Cinchonaminmethyljodid mit Alkohol und etwas Natronlauge (HESSE, *A.* 225, 230; ARNAUD, *A. ch.* [6] 19, 115). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 139°. Fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $(C_{20}H_{26}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Röthlichgelber, flockiger Niederschlag.

Cinchonaminäthyljodid $C_{19}H_{24}N_2O.C_2H_5J$. Firnissartig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (HESSE, *A.* 225, 231). Erhitzt man Cinchonamin mit C_2H_5J und absol. Alkohol auf 100°, so erhält man das Jodäthylat in langen Nadeln, die gegen 196° schmelzen und sich schwer in Alkohol lösen (ARNAUD, *A. ch.* [6] 19, 116). — $(C_{19}H_{24}N_2O.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbener, amorpher Niederschlag, der sich bald in glänzende Krystalle umsetzt. — $(C_{19}H_{24}N_2O.C_2H_5)_2SO_4$ (bei 100°). Amorphe, blätterige Masse. Leicht löslich in Wasser.

Aethylcinchonamin $C_{19}H_{23}N_2O(C_2H_5) + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Cinchonaminäthylhydroxyd $C_{19}H_{24}N_2O.C_2H_5(OH)$ oder leichter beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Cinchonaminäthyljodid mit etwas Natronlauge (HESSE, *A.* 225, 233; ARNAUD). — Pulver. Hält, nach dem Trocknen im Exsiccator, $^1/_2H_2O$, schmilzt dann bei 75—78°, wird gegen 100° fest und schmilzt, im wasserfreien Zustande, gegen 140°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $[C_{19}H_{25}N_2O(C_2H_5).HCl]_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Röthlichgelber, flockiger Niederschlag.

Acetylcinchonamin $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_{19}H_{23}N_2O(C_2H_3O)$. *B.* Aus Cinchonamin und Essigsäureanhydrid, in der Wärme (HESSE, *A.* 225, 226; ARNAUD, *A. ch.* [6] 19, 118). — Amorph. Schmilzt zwischen 80 und 90°. Ziemlich leicht löslich in Essigsäure; wird aus dieser Lösung, durch Alkalien, in amorphen Flocken gefällt, die sich leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$ lösen, aber spärlich in verdünntem HCl. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verseift. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Dinitrocinchonamin $C_{19}H_{22}N_4O_5 = C_{19}H_{22}(NO_2)_2N_2O$. *B.* Beim Erwärmen von Cinchonamin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,06) (HESSE. *A.* 225, 227; ARNAUD, *A. ch.* [6] 19, 119). Man fällt die Lösung mit NH_3, löst den lufttrockenen Niederschlag in heifsem Weingeist und filtrirt nach dem Erkalten ab. Das Filtrat säuert man mit Essigsäure an und fällt mit viel Wasser und Ammoniak. — Gelbe Flocken. Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Essigsäure, etwas schwieriger in verdünnter HCl, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $(C_{19}H_{22}N_4O_5.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag; schwer löslich in kaltem Wasser.

2. **Concusconin** $C_{23}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. *V.* In der Rinde von Remijia Purdieana WEDD. (HESSE, *A.* 225, 234). — *D.* Siehe Cinchonamin (S. 928). Den Niederschlag des Sulfats A digerirt man anhaltend mit verdünnter Sodalösung, löst die an der Luft getrockneten, freien Alkaloïde in heifsem Alkohol und giebt 1 Thl. H_2SO_4 auf je 8 Thle. Alkaloïde hinzu. Hierdurch wird Concusconinsulfat gefällt, das man durch verdünnte Natronlauge zerlegt. Das freie Concusconin löst man in kochendem Alkohol von 80%. — Monokline Krystalle. Schmilzt bei 144°; wird in höherer Temperatur wieder fest und schmilzt dann bei 206—208°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Ligroïn, leicht in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aether. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol (von 97%) und bei p = 2, t = 15° ist $[\alpha]_D = +40,8°$. Wandelt sich bei 140—150° und auch beim Stehen der Lösung in $CHCl_3$ zu einem kleinen Theile in amorphes Concusconin um. Die Lösung in Essigsäure oder HCl färbt sich, auf Zusatz von etwas konc. Salpetersäure, dunkelgrün. Die Lösung in Vitriolöl ist blaugrün und wird beim Erwärmen olivengrün. Die Salze scheiden sich meist gallertartig ab.

Isomer mit Cusconin (s. d.). $(C_{23}H_{26}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Gelber, voluminöser Niederschlag, der bald dicht wird. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2.H_2SO_4$. Kleine Prismen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Oxalat $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2.C_2H_2O_4$ (bei 120°). Gallerte, die, beim Trocknen an der Luft, hornartig wird.

Concusconinmethyljodide. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Concusconin mit Methyljodid, lässt 24 Stunden sehen und erwärmt dann, so scheidet sich das α-Derivat als Krystallpulver aus, das man sofort abfiltrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich, beim Erkalten, das β-Derivat gallertartig ab (HESSE, *A.* 225, 239).

a. α-Derivat $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3J$. Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Kaum löslich in Alkohol, mäfsig löslich in kochendem Wasser und daraus in derben, kurzen Prismen krystallisirend. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Natron, unverändert gefällt.

Das freie α-Concusconinmethylhydroxyd $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3(OH) + 5H_2O$, aus dem Sulfat durch Baryt abgeschieden, krystallisirt aus kaltem Wasser, in glasglänzenden Würfeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 202°. Leicht löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, unlöslich in Aether. Reagirt neutral. Die Lösung in Vitriolöl ist farblos, wird aber beim Stehen intensiv grün. — $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3Cl$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelblichrother, flockiger, amorpher Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3)_2.SO_4$ (bei 120°). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Für die wässrige Lösung und bei p = 3,764 (wasserfrei) t = 15° ist $[\alpha]_D = +73°$.

b. β-Derivat $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3J$. Gallertartig. Wird beim Trocknen hornartig. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kochendem Wasser.

Das freie β-Concusconinmethylhydroxyd $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3(OH) + 2^1/_2H_2O$, aus dem Sulfat mit Baryt abgeschieden, ist eine braune Masse, die, nach dem Trocknen im Exsiccator, $2^1/_2H_2O$ enthält. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verhält sich gegen Vitriolöl wie α-Concusconinmethylhydroxyd. — $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3Cl$. Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Salzsäure. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Röthlicher, flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3)_2.SO_4$ (bei 120°). Braune, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser. Optisch inaktiv.

3. **Chairamin** $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. *V.* In der Rinde von Remijia Purdieana (HESSE, *A.* 225, 243). — *D.* Siehe Concusconin (s. oben). Das Filtrat vom schwefelsauren Concusconin wird mit etwas koncentrirter HCl versetzt, das gefällte salzsaure Chairaminhydro-

chlorid in verdünntem, kochendem Alkohol gelöst und mit NH_3 gefällt. Den Niederschlag krystallisirt man aus verdünntem Alkohol um. — Nadeln oder Prismen. Wird bei 140° wasserfrei und schmilzt dann bei 233°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether. 1 Thl. löst sich bei 11° in 540 Thln. Alkohol (von 97 %). Reagirt neutral. Rechtsdrehend. Die Lösung in HCl wird durch etwas koncentrirte HNO_3 dunkelgrün gefärbt. — $C_{22}H_{26}N_2O_4.HCl + H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser und ziemlich schwer in Alkohol. Unlöslich in verdünnten HCl. — $(C_{22}H_{26}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2.H_2SO_4 + 8H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

4. **Conchairamin** $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. *V.* In der Rinde von Remijia Purdieana (Hesse, *A.* 225, 246). — *D.* Siehe Chairamin (oben). Das Filtrat vom salzsauren Chairamin wird, in der Wärme, mit Rhodankalium versetzt, so lange noch ein krystallinischer Niederschlag entsteht. Den Niederschlag krystallisirt man aus kochendem Alkohol um, zerlegt ihn dann mit Natron und krystallisirt die freie Base wiederholt aus Alkohol um. — Krystallisirt, aus kochendem Alkohol, mit 1 Mol. H_2O und 1 Mol. C_2H_6O in glänzenden, derben Prismen, die bei 100° den Alkohol und bei 115° das Wasser verlieren. Wird die alkoholische Base, aus der Lösung in Essigsäure, durch NH_3 gefällt, so erhält man sie in krystallinischen Flocken, die, lufttrocken, 1 H_2O enthalten. Die alkoholhaltige Base schmilzt bei 82—86°, das Hydrat bei 108—110° und die wasserfreie Base bei 120°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aether. Die alkoholische Lösung reagirt kaum basisch. Für die Lösung in Alkohol (von 97 %) und bei $p = 2$ und $t = 15°$ ist $[\alpha]_D = +68,4°$. Löst sich in Vitriolöl mit bräunlicher Farbe, die bald intensiv dunkelgrün wird. Die Lösung in Essigsäure oder HCl wird durch etwas koncentrirte HNO_3 dunkelgrün gefärbt. — $C_{22}H_{26}N_2O_4.HCl + 2H_2O$. Langgestreckte, schiffartig gekrümmte, glasglänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser, fast gar nicht in verdünnter HCl. — $(C_{22}H_{26}N_2O_4HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Dunkelgelber, flockiger Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{22}H_{26}N_2O_4.HJ + H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in NaCl und KJ. — $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2.H_2SO_4 + 9H_2O$. Lange, glasglänzende Prismen. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser. — $C_{22}H_{26}N_2O_4.CNSH + H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Conchairaminmethyljodide $C_{22}H_{26}N_2O_4.CH_3J + H_2O$ und $+ 3H_2O$. Krystallisirt (aus Alkohol), in der Kälte, mit $3H_2O$ in farblosen Krystallen und in der Wärme mit $1H_2O$ in gelblichen Krystallen, die an der Luft orangeroth werden (Hesse, *A.* 225, 250). — Das freie Conchairaminmethylhydroxyd, aus dem Jodid mit Ag_2O bereitet, ist amorph und leicht löslich in Wasser. — $C_{22}H_{26}N_2O_4.CH_3Cl + 2H_2O$. Grofse Rhomboëder. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Natron, unverändert gefällt. — $(C_{22}H_{26}N_2O_4.CH_3Cl)_3.HCl.2PtCl_4 + 14H_2O$. Orangefarbene Nadeln; unlöslich in kaltem Wasser.

5. **Chairamidin** $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. *V.* In der Rinde von Remijia Purdieana (Hesse, *A.* 225, 253). — *D.* Siehe Conchairamin (s. o.). Das Filtrat von Conchairaminrhodanid wird mit Rhodankalium versetzt, bis die Lösung hellbraun geworden ist, und die vom gefällten Harze abfiltrirte Lösung mit NH_3 übersättigt und mit Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung schüttelt man mit verdünnter Essigsäure und fällt, durch koncentrirtes Ammoniumsulfat, Chairamidinsulfat und Conchairamidinsulfat. Den Niederschlag löst man in kochendem Wasser, lässt einige Tage stehen, erwärmt dann auf 40°, bis sich alles Gelatinöse gelöst hat, und saugt das ungelöste Conchairamidinsulfat ab. Beim Erkalten scheidet sich gelatinöses Chairamidinsulfat ab, das man noch einmal, in gleicher Weise, mit Wasser behandelt und dann durch NH_3 zerlegt. — Amorphes Pulver. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 und schmilzt dann bei 126—128° zu einer dunklen Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Für die Lösung in Alkohol (von 97 %) und bei $p = 3$ (wasserfrei) und $t = 15°$ ist $[\alpha]_D = +7,3°$. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Stehen dunkelgrün. Die Lösung in Salzsäure wird durch etwas koncentrirte HNO_3 dunkelgrün gefärbt.

6. **Conchairamidin** $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O$. *V.* In der Rinde von Remijia Purdieana (Hesse, *A.* 225, 257). — *D.* Siehe Chairamidin. Das erhaltene Sulfat wird wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und dann durch NH_3 gefällt. — Scheidet sich aus den Lösungen meist als ein Oel ab, das allmählich krystallinisch erstarrt. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator und schmilzt dann bei 114—115°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Aceton. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Für die Lösung in Alkohol (von 97 %) und bei $p = 3$ und $t = 15°$ ist $[\alpha]_D = -60°$. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv dunkelgrüner Farbe. Leicht löslich in Essigsäure und in verdünnten Mineral-

säuren, aufser Salpetersäure — $C_{22}H_{26}N_2O_4.HCl + 3H_2O$. Lange Nadeln. — $(C_{22}H_{26}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag. — $(C_{22}H_{26}N_2O_4)_2.H_2SO_4 + 14H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem.

82. Rhoeadin $C_{21}H_{21}NO_6$. *V.* In allen Theilen von Papaver Rhoeas *L.* (Hesse, *A.* 140, 145). — *D.* Der wässrige Auszug der zerkleinerten Pflanze wird bei gelinder Wärme verdunstet, dann mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung schüttelt man mit Natriumditartratlösung und fällt die wässrige Lösung mit NH_3. Der getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht, das Ungelöste in Essigsäure aufgenommen und mit NH_3 gefällt. — Kleine, weifse Prismen. Schmilzt, unter Bräunung, bei 232°. Sublimirt leicht und unverändert im Kohlensäurestrome in langen Prismen. Löslich bei 18° in 1280 Thln. Aether; in 1100 Thln. kalten Alkohols (von 80°/₀) (Hesse, *A.* 149, 35). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ammoniak und Kalkwasser. Reagirt kaum alkalisch. Löst sich in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure mit purpurrother Farbe (höchst empfindliche Reaktion). Erwärmt man die Lösung, so erfolgt Umwandlung in das isomere Rhoeagenin. Geschmacklos. Nicht giftig. — $(C_{21}H_{21}NO_6.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag; ziemlich leicht löslich in Wasser und Säuren. — $C_{21}H_{21}NO_6.HJ + 2H_2O$. Sehr kleine Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Rhoeagenin $C_{21}H_{21}NO_6$. *D.* Man kocht Rhoeadin mit verdünnter Schwefelsäure, entfärbt die Lösung durch Thierkohle, fällt mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (Hesse, *A.* 140, 149; 149, 35). — Rektanguläre Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 223°. Löslich in 1500 Thln. Weingeist (von 80°/₀) und in 1800 Thln. Aether. Sehr wenig löslich in Wasser und Ammoniak. Nicht sublimirbar. Löst sich leicht in verdünnten Säuren ohne Färbung. Starke Base. — $(C_{21}H_{21}NO_6.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag; ziemlich löslich in Wasser und Salzsäure. — $C_{21}H_{21}NO_6.HJ$. Kurze Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser.

83. Ricinin. *V.* In den Samen von Ricinus communis (Tuson, *J.* 1864, 457; 1870, 877; vgl. Werner, *J.* 1870, 877). — *D.* Das wässrige Extrakt der Samen wird mit Alkohol ausgekocht und der Alkohol verdunstet. — Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether und Benzol. Die Salze krystallisiren.

84. Samandarin $C_{34}H_{60}N_2O_5$. *V.* Im Hautdrüsensekret des Erdsalamanders (Salamandra maculata) (Zalesky, *Z.* 1867, 62). — *D.* Der wässrige Auszug des Sekretes wird mit Phosphormolybdänsäure gefällt und der Niederschlag durch Baryt zerlegt. — Sehr leicht veränderlich. Nicht flüchtig. Höchst giftig. Liefert, beim Abdampfen mit $PtCl_4$, eine amorphe, blaue, in Wasser unlösliche Masse. — $C_{34}H_{60}N_2O_5.2HCl$.

85. Saphorin. *V.* In den Bohnen von Saphora speciosa (Texas) (Wood, *J.* 1878, 913). Kann den Bohnen durch Alkohol entzogen werden. — Alkalisch reagirende Flüssigkeit. Löslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine blaurothe Färbung. — Das salzsaure Salz und das Platindoppelsalz krystallisiren gut.

86. Senecionin $C_{18}H_{26}NO_6$ (?). *V.* Neben Senicin, im Kreuzkraute (Senecio vulgaris) (Grandval, Lajoux, *Bl.* [3] 13, 942). — Federbartartige Krystalle (aus $CHCl_3$). 100 Thle. Alkohol (von 90°) lösen bei 18° 0,64 Thle. $[\alpha]_D = -80{,}49°$. Schmeckt sehr bitter. — Die Salze sind amorph.

87. Sinapin $C_{16}H_{23}NO_5$. *V.* Als Rhodansinapin im weifsen Senfsamen (Babo, Hirschbrunn, *A.* 84, 10). — *B.* Sinalbin (s. S. 611) zerfällt, beim Behandeln mit Myrosin, in Zucker, Sinapindisulfat und Sinalbinsenföl (Will, Laubenheimer, *A.* 199, 162). — *D.* Man kocht den Senfsamen mit Alkohol von 95°/₀ aus, koncentrirt die alkoholischen Auszüge und giebt alkoholische Rhodankaliumlösung hinzu. Es krystallisirt Rhodansinapin aus, das man aus Wasser umkrystallisirt (Remsen, Coale, *Am.* 6, 52). — Das freie Sinapin ist äufserst unbeständig und zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Cholin $C_5H_{15}NO_2$ und Sinapinsäure $C_{11}H_{12}O_5$. — $C_{16}H_{23}NO_5.HCl.HgCl_2$. Glänzende, dünne Prismen (aus heifsem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (W., L.). — $C_{16}H_{23}NO_5.H_2SO_4 + 2H_2O$. Rektanguläre Blättchen; leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol (B., H.). — $C_{16}H_{23}NO_5.CNSH$. Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 176° (Remsen, Coale). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

88. Sparteïn $C_{15}H_{26}N_2$. *V.* In Spartium Scoparium *L.* (STENHOUSE, *A.* 78, 15; MILLS, *A.* 125, 71). — *D.* Die Pflanze wird mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, der Auszug koncentrirt und dann mit Natronlauge destillirt. Das Destillat neutralisirt man mit HCl, verdunstet die Lösung im Wasserbade zur Trockene und destillirt den Rückstand mit festem Kali. Durch Rektifikation über Natrium, im Wasserstoffstrome, erhält man die Base wasserfrei. — Flüssig. Siedep.: 180—181° bei 20 mm (BERNHEIMER, *G.* 13, 451). Siedet im Wasserstoffstrome bei 311—311,5° bei 723 mm (BAMBERGER, *A.* 235, 369). Sehr wenig löslich in Wasser. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; unlöslich in Benzol und Ligroïn (HOUDÉ, *Fr.* 25, 568). Schwerer als Wasser. Riecht schwach nach Anilin, schmeckt sehr bitter. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = -14,6°$. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Ameisensäure und Oxalsäure (BAMBERGER, *A.* 235, 368; AHRENS, *B.* 20, 2219). Wasserstoffsuperoxyd erzeugt Dioxysparteïn $C_{15}H_{26}N_2O_2$. Beim Erhitzen mit (5 Mol.) Silberoxyd und Wasser auf 170° entsteht Pyridin (PERATONER, *G.* 22 [1] 568). Beim Kochen mit Ag_2O und Wasser entsteht eine Base $C_{15}H_{26}N_2O$; beim Kochen mit PbO_2 und Wasser entsteht eine isomere Base $C_{15}H_{26}N_2O$. Chlorkalk erzeugt Dehydrosparteïn $C_{15}H_{24}N_2$. Dei der Destillation mit Zinkstaub, im Vakuum, entstehen Methyldiäthylamin, Pyridin, α-Pikolin, 2,3,6-Trimethylpyridin und eine Base $C_{10}H_8N_2$ (AHRENS, *B.* 26, 3040). Von Sn und HCl wird Sparteïn zu Hydrosparteïn $C_{15}H_{28}N_2$ reducirt. Beim Glühen mit Kalk entstehen C_2H_4, C_3H_6 und p-Pikolin $CH_3.C_5H_4N$ (AHRENS, *B.* 21, 828). Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entstehen Pyridin, p-Pikolin, C_2H_4, C_3H_6, NH_3, HCN u. a. (AHRENS). Reagirt stark alkalisch. Wirkt stark narkotisch. — $C_{15}H_{26}N_2.2HCl.HgCl_2$. Glänzende, rhombische Prismen, fast unlöslich in Wasser und Alkohol (S.). — $C_{15}H_{26}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Krystallisirt, aus Salzsäure, in rhombischen Prismen (S.). — $C_{15}H_{26}N_2.2HCl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (S., M.). — $C_{15}H_{20}N_2.HJ$. Glänzende Tafeln (BAMBERGER). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $C_{15}H_{26}N_2.2HJ.ZnJ_2$. Feine Nadeln (M.). — Superjodid $C_{15}H_{26}N_2J_3$ oder $C_{15}H_{26}N_2.HJ.J_2$ (?). Wird durch Fällen einer ätherischen Sparteïnlösung mit ätherischer Jodlösung erhalten (BERNHEIMER, *G.* 13, 452). — Grüne Nadeln (aus kochendem Alkohol). Unlöslich in Wasser, Aether und in kaltem Alkohol. — $C_{15}H_{26}N_2.H_2SO_4$. Glasglänzende Säulen; sehr leicht löslich in Wasser (BAMBERGER). — Pikrat $C_{15}H_{26}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, glänzende, gelbe Nadeln (aus kochendem Alkohol). Wenig löslich in kochendem Wasser und Alkohol (S.).

Jodmethylat $C_{15}H_{26}N_2.CH_3J$ (BAMBERGER, *A.* 235, 375). Glasglänzende, trimetrische (LEPPLER, *A.* 235, 375) Tafeln (aus kaltem Holzgeist).

Jodäthylat $C_{15}H_{26}N_2.C_2H_5J$. *B.* Durch Stehen von Sparteïn mit C_2H_5J (BAMBERGER, *A.* 235, 374). — Glasglänzende, dicke Prismen (aus Wasser). Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Natronlauge.

Verbindung $C_{17}H_{32}N_2J_2 = C_{15}H_{26}N_2.C_2H_5J.HJ$. *B.* Entsteht, neben Sparteïnhydrojodid, beim Erhitzen von Sparteïn mit C_2H_5J und Alkohol auf 100° (MILLS, *A.* 125, 175; BAMBERGER, *A.* 235, 371). — Glänzende Prismen (aus kaltem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Natronlauge zersetzt, unter Abscheidung von Sparteïn und anderen Körpern. Silberoxyd scheidet eine stark kaustische Base ab, welche mit C_2H_5J Diäthylsparteïn (?) liefert. — $C_{15}H_{26}N_2.C_2H_5Cl.HCl.PtCl_4$. Halbkrystallinischer Niederschlag, löslich in Wasser und Alkohol.

Hydrosparteïn $C_{15}H_{28}N_2 = CH_3.N\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.(CH_2)_3.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH\\CH_2.CH\end{matrix}\right\rangle N.CH_3$(?). *B.* Beim Erwärmen von Sparteïn mit Sn und HCl (AHRENS, *B.* 20, 2218). — Dickflüssig. Siedep.: 281—284°. Giebt ein öliges Nitrosoderivat. — $C_{15}H_{28}N_2.2HCl.PtCl_4$. Krystalle. Schwärzt sich gegen 239°. — Das $HgCl_2$-Doppelsalz schmilzt nicht bei 250°. — Das Golddoppelsalz zersetzt sich bei 175° unter Gasentwickelung. — Das Pikrat krystallisirt in Nadeln, die bei 123—125° schmelzen. — Das Sulfat ist ein Syrup.

Oxysparteïn $C_{15}H_{24}N_2O$. *B.* Durch Oxydation von Sparteïn (AHRENS, *B.* 24, 1095). — Nadeln. Schmelzp.: 83—84°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 250° oder beim Erwärmen mit rauchender HNO_3, nicht verändert. Beim Erhitzen mit $POCl_3$ auf 150° entsteht eine Base $C_{15}H_{22}N_2$. H_2O_2 erzeugt zunächst eine Base $C_{15}H_{24}N_2O_2$, dann Trioxysparteïn, die Säuren $C_{15}H_{24}N_2O_4$, $C_{10}H_{16}NO_2$ und die Verbindung $C_2H_8NO_3$ (deren Pikrat $C_2H_8NO_3.C_6H_3N_3O_7$ bei 227 bis 228° schmilzt) (AH., *B.* 30, 197). — Salze: AHRENS, *B.* 25, 3607. — $C_{15}H_{24}N_2O.HCl + 4H_2O$. Grofse Krystalle; krystallisirt auch (aus heifsem Wasser) mit 1 Mol. H_2O in feinen Nadeln, die oberhalb 230° schmelzen. — Das Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 57—58°. — $(C_{15}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Rubinrothe, glänzende Krystalle.

Schmilzt, unter Schäumen, bei 209°. — $C_{15}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 221—223°. — $C_{15}H_{24}N_2O.HCl.AuCl_3$. Fettglänzende Nadeln oder Blättchen. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 163°. — $C_{15}H_{24}N_2O.HBr + 2^1/_2 H_2O$. Prismen. Krystallisirt auch mit $3^1/_2 H_2O$. — $C_{15}H_{24}N_2O.HJ + H_2O$. Nadeln. — $C_{15}H_{24}N_2O.HNO_3 + H_2O$. Grofse Tafeln. Schmelzp.: 207°. — Das Pikrat schmilzt bei 176—178°.

Jodmethylat $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3J$. Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 191—193° (AHRENS, *B.* 25, 3608). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3Cl$. Lange Nadeln. — $C_{15}H_{24}N_2O.CH_3Cl.HCl.PtCl_4 + H_2O$. Rubinrothe Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 228—229°.

Base $C_{15}H_{22}N_2$. *B.* Beim Erhitzen von Oxysparteïn mit $POCl_3$ auf 150° (AHRENS, *B.* 25, 3609). — Oel. — $C_{15}H_{22}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 160—161°.

Base $C_{15}H_{24}N_2O_2$. *B.* Aus Oxysparteïnhydrochlorid und verd. Wasserstoffsuperoxyd (AHRENS, *B.* 26, 3035). — Nadeln (aus Aether). — $C_{15}H_{24}N_2O_2.HCl + 3^1/_2 H_2O$. Nadeln. — $C_{15}H_{24}N_2O_2.2HCl + 3^1/_2 H_2O$. Prismen. — $(C_{15}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Orangefarbene Blättchen oder Nadeln. Schmilzt, unter Schäumen, bei 236°. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $C_{15}H_{24}N_2O_2.HCl.AuCl_3$. Glänzende Blättchen. Schmilzt, unter Schäumen, bei 194°. — $C_{15}H_{24}N_2O_2.HBr + 4H_2O$. Krystalle.

Base $C_{15}H_{26}N_2O$. *B.* Beim Kochen von Sparteïn mit Ag_2O oder HgO und Wasser (AHRENS, *B.* 26, 3036). — Oel. Bräunt sich schnell an der Luft. — $C_{15}H_{26}N_2O.2HCl.PtCl_4$ (bei 108°). Undeutliche Krystalle. — $C_{15}H_{26}N_2O.2HCl.2AuCl_3$. Mikroskopische Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 175°. — $C_{15}H_{26}N_2O.HJ$. Fettglänzende Blättchen. Schmelzpunkt: 211°.

Base $C_{15}H_{26}N_2O$. *B.* Beim Kochen von Sparteïn mit PbO_2 und Wasser (AHRENS, *B.* 26, 3037). — Harz. Leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{26}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Kleine Krystalle. Zersetzt sich bei 256°. Aeufserst schwer löslich in HCl-haltigem Wasser. — $C_{15}H_{26}N_2O.2HCl.2AuCl_3$. Krystallpulver. Schmilzt bei 178—180°, unter Zersetzung.

Dehydrosparteïn $C_{15}H_{24}N_2$. *B.* Beim Stehen, unter zeitweiligem Umschütteln, von Sparteïn mit konc. Chlorkalklösung (AHRENS, *B.* 26, 3037). Bei 5 stündigem Erhitzen auf 200° von Dioxysparteïn mit konc. HCl (AHRENS, *B.* 30, 196). — Oel. Siedet, fast unzersetzt, bei 314—316°. — $C_{15}H_{24}N_2.2HCl + 2^1/_2 H_2O$. Grofse, salmiakähnliche Krystalle. Verkohlt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt auch mit $3^1/_2 H_2O$. — $C_{15}H_{24}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Blätter. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 237°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{15}H_{24}N_2.2HCl.AuCl_3$. Schwer lösliche, gelbe Nädelchen. Schmilzt, unter Schäumen, bei 168°. — $C_{15}H_{24}N_2.2HBr + H_2O$. — $C_{15}H_{24}N_2.2HJ + H_2O$. Grofse Krystalle. Schmelzp.: 258°. Leicht löslich in Wasser. — Das Pikrat schmilzt bei 200—202°.

Base $C_{10}H_8N_2$. *B.* Findet sich unter den Produkten der Destillation von 1 Thl. Sparteïnsulfat mit 6 Thln. Zinkstaub und 1 Thl. ZnO bei 16—20 mm (AHRENS, *B.* 26, 3039). — Krystalle. Schmelzp.: 99—101°. — $C_{10}H_8N_2.HCl.AuCl_3$. Nädelchen. Schmilzt, unter Schäumen, bei 190°.

Dioxysparteïn $C_{15}H_{26}N_2O_2$. *B.* Beim Auflösen von Sparteïn in Wasserstoffsuperoxyd (AHRENS, *B.* 20, 2220). Man dunstet die Lösung bei niederer Temperatur ein, extrahirt den Rückstand mit Alkohol und neutralisirt die alkoholische Lösung mit HBr. Die konc. wässrige Lösung des erhaltenen Hydrobromids schüttelt man mit $CHCl_3$, fügt darauf konc. kohlensäurefreie Natronlauge hinzu und versetzt die abgehobene $CHCl_3$-Lösung mit Aether, so lange noch eine Ausscheidung von Dioxysparteïn erfolgt (AHRENS, *B.* 25, 3610). — Prismen (aus $CHCl_3$ + Aether). Schmilzt bei 128—129° unter Bräunung. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Aether. Reagirt stark alkalisch. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 200° entsteht Dehydrosparteïn $C_{15}H_{24}N_2$. — $C_{15}H_{26}N_2O_2.2HCl.HgCl_2$. Lange Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 193°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Kugelförmige, kleine Krystalle. Zersetzt sich völlig bei 245°. — $C_{15}H_{26}N_2O_2.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 143—146°. — $C_{15}H_{26}N_2O_2.HBr$. Schmelzpunkt: 146—147°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{26}N_2O_2.HJ$. Grofse Krystalle. Schmilzt, unter Bräunung, bei 137°. — Das Pikrat bildet Warzen, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen.

Trioxysparteïn $C_{15}H_{24}N_2O_3$. *B.* Beim Behandeln von Oxysparteïn mit H_2O_2 (AHRENS, *B.* 25, 3611). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{15}H_{24}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4 + 3^1/_2 H_2O$. — Glänzende, orangefarbene Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich

oberhalb 200°. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $C_{15}H_{24}N_2O_3.HCl.AuCl_3$. Lange Spiefse. Schmilzt, sehr langsam erhitzt, bei 136—137°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

Säure $C_{10}H_{16}NO_2 + 3H_2O$. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei dreimonatlichem Stehen von 10 g Oxyspartein mit 850 g Wasserstoffsuperoxydlösung (von 3%) (Ahrens, *B.* 30, 198). — Grofse Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 287—289°. Löslich in $CHCl_3$. — $C_{10}H_{16}NO_2.HCl.AuCl_3$. Schmelzp.: 194°.

Base $C_{14}H_{24}N_2$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 200° von 1 Thl. Spartein mit 7 bis 8 Thln. Jodwasserstoffsäure (von 57%) (Ahrens, *B.* 21, 826). — Flüssig. Siedep.: 276°. Liefert ein Nitrosoderivat. — Das Platindoppelsalz schwärzt sich bei 230°. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 157°.

89. Spermin C_2H_5N (?). *V.* An Phosphorsäure gebunden im menschlichen Sperma; im Kalbsherz, in der Kalbsleber und in Stierhoden. Findet sich zuweilen an der Oberfläche. unter Alkohol aufbewahrter, pathologisch-anatomischer Präparate (Schreiner, *A.* 194, 68). — *D.* des Phosphates. Frisches Menschensperma wird mit Alkohol gekocht, der Niederschlag nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt, bei 100° getrocknet und hierauf mit ammoniakhaltigem Wasser ausgezogen. Die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Phosphat. Dasselbe wird mit Baryt zerlegt. — Krystallisirt aus Alkohol in wavellitförmigen Krystallen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Reagirt stark alkalisch. Zieht an der Luft Kohlensäure und Wasser an. Die wässrige Lösung der Base wird durch Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure gefällt. — $C_2H_5N.HCl$. Prismen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $C_2H_5N.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Das trockne Salz löst sich unvollständig in Wasser. — $(C_2H_5N)_2.H_3PO_4 + 3H_2O$. Prismen und Pyramiden. Schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in verdünnten Säuren, kaustischen und kohlensauren Alkalien. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 170°.

Pöhl (*B.* 24, 359) ertheilt dem Spermin die Formel $C_{10}H_{26}N_4$ und den Salzen: $C_{10}H_{26}N_4.4HCl.2PtCl_4$. — $C_{10}H_{26}N_4.4HCl.4AuCl_3$.

90. Stachydrin $C_7H_{13}NO_2 + H_2O = N(CH_3)_2.C_4H_6.CO_2H + H_2O$. *D.* In den Saft der Wurzelknollen von Stachys tuberifera (Planta, Schulze, *B.* 26, 939). In den Blättern von Citrus vulgaris (Jahns, *B.* 29, 2065). Man zieht die Blätter durch heifses Wasser aus, fällt die Lösung mit Bleiessig, entfernt, aus der filtrirten Lösung, das überschüssige Blei durch Natriumphosphat, säuert dann mit verd. H_2SO_4 an und fällt das Stachydrin durch Kalium-Wismuthjodid. — Zerfliefsliche Krystalle. Die wasserfreie Base schmilzt bei 210°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in kaltem $CHCl_3$ und Aether. Beim Erhitzen mit festem Kali entweicht Dimethylamin. — $C_7H_{13}NO_2.HCl$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_7H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ Trimetrische (Haushofer, *B.* 26, 941), orangerothe Prismen (aus Wasser). — $C_7H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. HCl).

Methylester $C_8H_{15}NO_2 = C_7H_{12}NO_2.CH_3$. *B.* Aus Stachydrin mit Holzgeist und Salzsäuregas (Jahns, *B.* 29, 2067). — Unbeständig; die wässrige Lösung zerfällt, schon beim Stehen, in Stachydrin und $CH_3.OH$. — $C_8H_{15}NO_2.HCl.AuCl_3$ (bei 65°). Niederschlag, glänzende Blättchen (aus verd. HCl). Schmelzp.: 85°.

91. Alkaloïde der Strychnosarten.

1. Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2 = N{:}C_{20}H_{22}O\!\left\langle\begin{matrix}N\\ \dot{C}O\end{matrix}\right.$. *V.* In den Krähenaugen (Brechnüssen, den Samen der Früchte von Strychnos nux vomica) (Pelletier, Caventou, *Berz. Jahresb.* 1, 95; 8, 371). In Upas Tieuté, dem Extrakte von Strychnos Tieuté (dient den Eingeborenen der Inseln im ostindischen Archipel als Pfeilgift) (Pelletier, Caventou, *Berz. Jahresb.* 5, 237). In den Ignatiusbohnen (den Samen von Strychnos Ignatii). Im Lignum colubrinum (Berdenis, *J.* 1866, 710). — *D.* Die Krähenaugen werden mit wässrigem Alkohol ausgekocht, die Lösung abdestillirt und der Rückstand mit Bleizucker gefällt. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird durch H_2S entbleit, dann mit Magnesia vermischt und stehen gelassen. Den Niederschlag kocht man mit Alkohol aus und erhält zunächst Krystalle von Strychnin, während Brucin gelöst bleit. Zur Reinigung wird das Strychnin an Salpetersäure gebunden (Wittstein). — Man zieht die Krähenaugen mit $^1/_2$procentiger Schwefelsäure aus, koncentrirt den Auszug stark, vermischt ihn mit dem 6fachen Volumen Alkohol und etwas Bleizucker, destillirt aus dem Filtrate den Alkohol ab und fällt

Strychnin und Brucin durch Magnesia oder Kalk. — Die Ignatiusbohnen sind viel reicher an Strychnin als die Krähenaugen. — Rhombische Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 516; KENNGOTT, *J.* 1855, 567). Schmelzp.: 268°; siedet unzersetzt bei 270° bei 5 mm (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 6, 858). Spec. Gew. = 1,359 bei 18° (CLARKE, *B.* 12, 1399). Linksdrehend; dreht, in Fuselöl gelöst, zweimal so stark als in der Lösung in Alkohol oder $CHCl_3$ (HOORWEG, *A.* 166, 76). Das specifische Drehungsvermögen beträgt in den neutralen Salzen etwa —36° (TYKOCINER, *R.* 1, 146). Löslich in etwa 7000 Thln. kalten Wassers. Es lösen 100 Thle. Benzol 0,607 Thle.; 100 Thle. Alkohol (von 95%) 0,936 Thle.; 100 Thle. Aether 0,08 Thle.; 100 Thle. Fuselöl 0,55 Thle. krystallisirten Strychnins (DRAGENDORFF, *J.* 1865, 739). Wasser löst bei 14,5° 0,025%; absoluter Alkohol bei 8,25° 0,302%, bei 56° —0,975% und bei 78° —1,846%; Isoamylalkohol bei 11,75° —0,525% und bei 98,5° —4,262% (CRESPI, *G.* 13, 175). Bei der trockenen Destillation des Strychnins entweichen Wasserstoff, NH_3, C_2H_4, C_2H_2 und wenig Carbazol (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 7, 614). Beim Erhitzen von 1 Thl. Strychnin mit 10 Thln. Zinkstaub bis zur Schmelzhitze des Bleies entstehen Wasserstoff und eine Verbindung $C_{21}H_{22}N_2O$. Erhitzt man das Gemenge bis zur Rothgluht, so werden, statt dieser Verbindung, Wasserstoff, NH_3, C_2H_4, C_2H_2 und Carbazol erhalten (LÖBISCH, SCHOOP). Beim Destilliren von Strychnin über KOH wird Indol gebildet (GOLDSCHMIDT, *B.* 15, 1977). Beim Glühen von salzsaurem Strychnin mit Kalk entstehen: NH_3, Aethylamin, C_2H_4, β-Pikolin C_6H_7N, Skatol und andere Basen (STÖHR, *B.* 20, 810, 1108, 2729; *J. pr.* [2] 42, 405). Beim Erhitzen von Strychnin mit Natronkalk entstehen Carbazol $C_{12}H_9N$, Skatol und β-Methylpyridin (LÖBISCH, MALFATTI, *M.* 9, 626). PCl_5 erzeugt β-Trichlorstrychnin. Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung wird die Hälfte des Stickstoffes als NH_3 ausgetrieben (WANKLYN, GAMGEE, *J.* 1868, 296). Daneben werden CO_2, Oxalsäure und eine krystallisirte Säure (Schmelzp.: 194 bis 195°) gebildet (HOOGEWERFF, DORP, *R.* 2, 179). Bei der Oxydation von salzsaurem Strychnin mit $KMnO_4$ entsteht amorphe **Strychninsäure** $C_{11}H_{11}NO_3 + H_2O$ (?) (HANRIOT, *J.* 1883, 1340; PLUGGE, *R.* 2, 270). Mit salpetriger Säure entstehen Tetroxy- und Pentoxystrychnin. Beim Kochen von Strychnin mit Salpetersäure entweicht 1 Mol. CO_2, und es entsteht Kakostrychnin; beim Kochen einer alkoholischen Strychninlösung mit HNO_3 wird Dinitrostrychnin gebildet. Beim Kochen mit starker Salpetersäure entstehen Pikrinsäure (SHENSTONE, *Soc.* 47, 142) und eine Säure $C_{10}H_5N_3O_8$. Liefert, mit CrO_3 und H_2SO_4, dieselbe Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$, welche auch bei der Oxydation von Brucin entsteht (HANSSEN, *B.* 18, 1917). Kocht man Strychnin längere Zeit mit koncentrirter Salzsäure, so entsteht eine krystallisirte Säure $C_{18}H_{11}N_4O_{15}$ (?), die oberhalb 300°, unter Zersetzung, schmilzt und rothe, amorphe Salze liefert (R. SCHIFF, *J.* 1878, 910). Chlor und Brom wirken auf Strychnin substituirend. Beim Erhitzen von Strychnin mit Barytwasser auf 135 bis 140° entsteht Dihydrostrychnin $C_{21}H_{26}N_2O_4$. Beim Kochen mit HJ und Phosphor entsteht Desoxystrychnin $C_{21}H_{26}N_2O$. Bei der Destillation mit Zinkstaub werden flüssige Basen erhalten: 1. γ-Lutidin C_7H_6N, Siedep.: 185°; 2. Siedep.: 240—250°; 3. Siedep.: 292° (SCICHILONE, MAGNANINI, *G.* 12, 444). — Strychnin schmeckt sehr bitter. Starkes Gift. — Die Salze werden, aus der wässrigen Lösung, durch Säuren gefällt.

Reaktionen. Strychnin wird mit Vitriolöl übergossen, 1 Tropfen Salpetersäure hinzugegeben und dann ein Körnchen Bleisuperoxyd. Es entsteht eine blaue Färbung, die bald violett, roth und schliefslich gelb wird (MARCHAND, *Berz. Jahresb.* 24, 400. Statt des Bleisuperoxyds wendet man besser rothes Blutlaugensalz (DAVY, *A.* 88, 402) oder $K_2Cr_2O_7$ an (OTTO, *A.* 60, 273). Bei Gegenwart von organischen Substansen (Chinin, Morphin und besonders von Zucker) bleibt die Reaktion mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 entweder ganz aus oder wird doch sehr geschwächt (BRIEGER, *J.* 1850, 617), wenn man nicht die Substanz zuerst mit Vitriolöl befeuchtet und dann das Kaliumdichromat zufügt (VOGEL, *J.* 1853, 686). Zum Nachweise des Strychnins benutzt man am besten ein frisch bereitetes, erkaltetes Gemisch aus 0,01 g $K_2Cr_2O_7$, 5 ccm H_2O und 8,15 ccm H_2SO_4 (spec. Gew. = 1,84) (FLÜCKIGER, *Fr.* 28, 102). Enthält das Strychnin 10 mal mehr Brucin beigemengt, so bleibt die charakteristische Strychninreaktion aus. Man wäscht dann das feste Alkaloïdengemisch auf dem Filter mit Chlorwasser, so lange dieses noch eine Röthung bewirkt. Hierdurch wird alles Brucin entfernt, und es bleibt nur Strychnin auf dem Filter. — Weit empfindlicher als $K_2Cr_2O_7$ ist Ceroxyduloxyd (SONNENSCHEIN, *Fr.* 9, 495). Dasselbe giebt mit Strychnin und Vitriolöl eine viel länger andauernde Blaufärbung, die erst nach einigen Minuten violett und dann dauernd fast kirschroth wird. Für den mikrochemischen Nachweis von Strychnin eignet sich eine frisch bereitete, gesättigte Lösung von schwefelsaurem Ceroxyd in Schwefelsäure, welche durch Strychnin vorübergehend violettblau gefärbt wird (LINDT, *Privatmittheilung*). [Die zu untersuchenden Pflanzentheile sind zunächst mit Ligroïn (Siedep.: 45°) und dann mit absolutem Alkohol auszukochen.] — Ebenso soll eine Lösung von 1 Thl. $KMnO_4$ in 2000 Thln. Schwefelsäure ein sehr empfindliches Gemisch sein (WENZEL, *Fr.* 10, 226).

Dasselbe ist aber nur bei reinem Strychnin verwendbar (SEDGWICK, *Fr.* 20, 421). — Beim Uebergiefsen von Strychnin mit einigen Tropfen einer Lösung von 1 Thl. vanadinsaurem Ammoniak in 1000 Thln. $H_2SO_4.H_2O$ entsteht eine blaue Färbung, die allmählich zinnoberroth wird. Setzt man nun etwas Kalilauge hinzu, so wird die Lösung dauernd rosa- bis purpurroth. Diese empfindliche Reaktion gelingt auch in Gegenwart anderer Alkaloïde (MANDELIN, *Fr.* 23, 240). — Nachweis von Strychnin in gerichtlich-chemischen Analysen: OTTO, *J.* 1856, 755; RODGERS, GIRDWOOD, *J.* 1857, 603; J. ERDMANN, *A.* 122, 360; JANSSENS, *Fr.* 4, 48. Nachweis von Strychnin in thierischen Stoffen: CLOETTA, *Z.* 1866, 318. Für den Nachweis von Strychnin (im Bier u. s. w.) ist die Thatsache von grofsem Werthe, dass man das freie Strychnin aus seinen Lösungen durch Thierkohle entziehen kann (HOFMANN, GRAHAM, *A.* 83, 39).

Trennung des Strychnins von Morphin: NEUBAUER, *Fr.* 9, 240.

Bestimmung von Strychnin und Brucin (in Krähenaugen u. s. w.): DRAGENDORFF, *Z.* 1866, 27; KELLER, *Fr.* 33, 491.

Quantitative Trennung von Strychnin und Brucin: GEROCK, *Fr.* 29, 209; KELLER, *Fr.* 33, 493.

Salze: NICHOLSON, ABEL, *A.* 71, 84. St = $C_{21}H_{22}N_2O_2$. — St.4HFl + $2H_2O$. Lange, rhombische Säulen (ELDERHORST, *A.* 74, 77). — St.HCl + $1^1/_2H_2O$. Trimetrische (HAUSHOFER, *J. pr.* [2] 42, 403) Nadeln (REGNAULT, *A.* 26, 17). Reagirt neutral (N., A.). Wird, aus der wässrigen Lösung, durch HCl gefällt (HANRIOT, BLAREZ, *J.* 1883, 1340). — $(St.HCl)_2.ZnCl_2$. Quadratische Tafeln; krystallisirt, auch mit $1H_2O$, in glasglänzenden Prismen (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 599). — $St.HCl.HgCl_2$. Krystalle; schwer löslich in Wasser; leicht in Alkohol. — $St.HgCl_2$. Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — St.HCl. $2Hg(CN)_2$. Glänzende Tafeln (BRANDIS, *A.* 66, 268). — $(St.HCl)_2.PdCl_2$. Dunkelbraune Nadeln. — $(St.HCl)_2.PtCl_4$. Gelblichweifser Niederschlag, fast unlöslich in Wasser Scheidet sich, aus der Lösung in heifsem, verdünntem Alkohol, in mussivgoldglänzenden Krystallen ab. Hält $1^1/_2$ oder $1H_2O$ (SCHMIDT, *A.* 180, 295). Spec. Gew. = 1,779 bei 13,5° (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $St.HCl.AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag. Löst sich in Alkohol und krystallisirt daraus in hellorangefarbenen Krystallen. — $St.HClO_4 + H_2O$. Kleine, rhombische Prismen; wenig löslich in kaltem Wasser (BOEDEKER, *A.* 71, 62). — St.HBr + H_2O. Nadeln (STÖHR, *J. pr.* [2] 42, 403). — St.HJ + H_2O (STÖHR). Niederschlag; sehr wenig löslich in Wasser. — $St.HJ.J_2$. Röthlichbraune Prismen (aus Alkohol) (TILDEN, *J.* 1865, 454). Rhombische Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 156). Löslich in 14000 Thln. Wasser bei 15°, ziemlich leicht in heifsem Alkohol (JÖRGENSEN, *J.* 1867, 526). — $St.HJ.HgJ_2$. Hellgelbe, glänzende Tafeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser (JÖRGENSEN). — $St.HNO_3$. Nadeln.

$(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.H_2S_6$. *B.* Beim Vermischen einer alkoholischen Strychninlösung mit einer alkoholischen Lösung von Mehrfachschwefelammonium (HOFMANN, *B.* 1, 81; 10, 1087); beim Stehenlassen einer mit H_2S gesättigten alkoholischen Strychninlösung (E. SCHMIDT, *A.* 180, 288). — Orangerothe Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2. Scheidet, beim Uebergiefsen mit koncentrirter Salzsäure, flüssigen Schwefelwasserstoff H_2S_2 (?) aus. — $St_2.H_2S_2O_3 + 3H_2O$. Grofse, rhombische Tafeln. Löslich in 114 Thln. kalten Wassers. Verliert bei 100° $2H_2O$ (HOW, *J.* 1855, 571). — $St_2.H_2S_2O_6 + 2H_2O$ (DEREGIBUS, *J.* 1886, 1705). — $St_2.H_2SO_4$. Grofse, vierseitige Prismen (N., A.). Krystallisirt mit $6H_2O$ in Quadratoktaëdern (RAMMELSBERG, *B.* 14, 1232; vgl. *J.* 1857, 415; DESCLOIZEAUX). Scheidet sich, aus heifsen Lösungen, mit $5H_2O$ in langen, dünnen, monoklinen Prismen ab (RAMMELSBERG; DESCLOICEAUX; SCHABUS, *J.* 1854, 516). — $St.H_2SO_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln (RAMMELSBERG). Wird, aus der wässrigen Lösung durch H_2SO_4, ausgefällt (HANRIOT, BLAREZ, *J.* 1883, 1340). — $St_2.H_2SO_4 + 2HgCl_2$. — Sek.-Hexylschwefelsaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_3H_7.CH(C_2H_5).O.SO_3H$. Täfelchen. Leicht löslich in Wasser (KRÜGER, *B.* 26, 1204). — $St_2.H_2SeO_4 + 5H_2O$. Monokline Prismen (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 49). Krystallisirt auch mit $6H_2O$ in Tafeln (W.). — $St_2.H_2CrO_4$ (bei 100°). Orangegelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Löslich bei 18° in 469 Thln. Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (DITZLER, *J.* 1886, 1739). — $St_2.H_2Cr_2O_7$. Löslich in 1815 Thln. Wasser (bei 18°) (DITZLER).

$St.H_3PO_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln, löslich in 5—6 Thln. Wasser (ANDERSON, *A.* 66, 56). — $St_2.H_3PO_4 + 9H_2O$. Grofse, rektanguläre Tafeln (ANDERSON). — $St_2.As_2O_3$. Mattweifse Würfel (aus absolutem Alkohol). Löslich in 35 Thln. kalten und in 10 Thln. siedenden Wassers (CERESOLI, *Z.* 1865, 538).

l-Dioxystearinsaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_{18}H_{36}O_4 + 2^1/_2H_2O$. Aus einer alkoholischen Lösung des Salzes der i-Dioxystearinsäure scheidet sich zunächst das weniger lösliche Salz der l-Säure aus (FREUNDLER, *Bl.* [3] 13, 1053). Perlmutterglänzende Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 128—130°.

Oxalat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4$. Wasserfrei (N., A.). Hält $4^1/_2 H_2O$ (Edlerhorst, *A.* 74, 83). — Dioxalat $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_2H_2O_4$. — Succinat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.C_4H_6O_4 + 6^1/_2 H_2O$ (Crespi, *G.* 13, 176). — Pyrotartrat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.C_5H_8O_4 + 3^1/_2 H_2O$ (Crespi). — d-Pyroweinsaures Strychnin schmilzt bei 186° (Ladenburg, *B.* 28, 1170). — Malat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.C_4H_6O_5 + 3^1/_2 H_2O$ (Crespi). — Neutrales l-methyläteräpfelsaures Strychnin (Purdie, Williamson, *Soc.* 67, 964). Nadeln und Prismen. Hält $7H_2O$. In Wasser weniger löslich als das d-Salz. Für die wässrige Lösung (c = 3,7) ist $[\alpha]_D =$ —29,68°. — Neutrales äthyläteräpfelsaures Strychnin (P., W., *Soc.* 67, 965). — d-Salz. Tafeln. Hält $6H_2O$. Weniger löslich als das l-Salz. Für die wässrige Lösung (c = 2,13) ist $[\alpha]_D =$ —22,33°. — l-Salz. Hält $4H_2O$. Für die wässrige Lösung (c = 1,25) ist $[\alpha]_D =$ — 33,95°. — Neutrales d-propyläteräpfelsaures Strychnin. Tafeln. 100 ccm der wässrigen Lösung halten 2 g Salz (P., W.). — Tartrat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.C_4H_6O_6$. Wasserfrei (N., A.). Hält $4H_2O$ (Arppe, *J.* 1851, 471); hält $7H_2O$ (Pasteur, *J.* 1853, 421). — Ditartrat $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Etwas schwerer löslich als das neutrale Salz (Arppe). Bleibt in absolutem Alkohol klar, während das ebenso zusammengesetzte Salz der Linksweinsäure darin undurchsichtig wird (Pasteur). — $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_4H_5(SbO)O_6$. *D.* Durch Kochen von Brechweinstein mit Strychnin (Stenhouse, *A.* 129, 25). — Nadeln. — Citrat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.C_6H_8O_7 + 2$ oder $4H_2O$. Löslich bei 15° in 45,5 Thln. Wasser (Fischedick, *J.* 1886, 1740). — Schleimsaures Strychnin $2C_{21}H_{22}N_2O_2 + C_6H_{10}O_8$. Lange Nadeln (Ruhemann, Dufton, *Soc.* 59, 754). — $C_{21}H_{22}N_2O_2.Hg(CN)_2$. Kleine Prismen. — $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN)_4.Fe(CN)_2 + 8H_2O$. Blassgelbe, rechtwinklige, vierseitige Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (Brandis, *A.* 66, 257). — $C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN.Fe(CN)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Amorpher Niederschlag (Brandis). — $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN)_3.Fe(CN)_3 + 6H_2O$. Kleine, goldgelbe Säulen (Brandis). — $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN)_3.Co(CN)_3 + 4H_2O$ (Lee, *J.* 1871, 309). — $Ni_3(CN)_{12}(C_{21}H_{22}N_2O_2)_6H_6 + 8H_2O$ (Lee). — $(C_{21}H_{22}N_2O_2.HCN)_2.Pt(CN)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol) (Schwarzenbach, *J.* 1859, 394). — Cyanurat $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_3H_3N_3O_3 + H_2O$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 295° (Claus, Putensen, *J. pr.* [2] 38, 229). Etwas löslich in kochendem Wasser. — Semicyanurat $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.C_3H_3N_3O_3 + H_2O$. Kleine Säulen. Schmilzt unter Zersetzung bei 287° (Cl., P.). Ziemlich löslich in Alkohol. — $C_{21}H_{22}N_2O_2.CNSH$. Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser (Dollfus, *A.* 65, 221). — $C_{21}H_{22}N_2O_2.HSCN.Cr(NH_3)_2(SCN)_3$ (Christensen, *J. pr.* [2] 45, 366). — $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2.H_2PtCNS_6$. Rothe Krystalle, erhalten durch Verdunsten der Lösung von Strychninplatinchlorid in KCNS (Clarke, Owens, *Am.* 3, 351). — d-3-Phenyl-2,3-dichlorpropionsaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_9H_8Cl_2O_2$ (Liebermann, Finkenbeiner, *B.* 26, 833). Krystalle. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — i-Phenyl-2,3-dibrompropionsaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_9H_8Br_2O_2$. *D.:* Liebermann, *B.* 26, 246. — d-Phenyl-2,3-dibrompropionsaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_9H_8Br_2O_2$. Krystalle; sehr schwer löslich in Alkohol (Liebermann, Hartmann, *B.* 26, 829). — Dibromgallussaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_7H_4Br_2O_5$. Niederschlag, schmilzt bei 190° unter Zersetzung (Biétrix, *Bl.* [3] 7, 417). — Dihydrophtalsaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_8H_8O_4$ (Proost, *B.* 27, 3185). — Phenyltrioxybuttersaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_{10}H_{12}O_5 + H_2O$. Mikroskopische Prismen und Blättchen (Kopisch, *B.* 27, 3109). — Isocarbopyrotritarsaures Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_8H_8O_5$. Nadeln. Schmelzp.: 227—228° (Knorr, Haber, *B.* 27, 1161).

Verbindung mit Jodoform $3C_{21}H_{22}N_2O_2 + CHJ_3$. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Ziemlich unbeständig (Lextrait, *J.* 1881, 961).

Alloxanstrychnindisulfit $C_{21}H_{22}N_2O_2 + H_2SO_3 + C_4H_2N_2O_4 + H_2O$. Kleine Prismen (Pellizzari, *A.* 248, 150).

Methylstrychnin $NH.C_{20}H_{22}O{<}\begin{matrix}N.CH_3\\ \diagdown \\ CO.O\end{matrix} + 4H_2O$. *B.* Das Strychninjodmethylat entsteht beim Erbitzen von Strychnin mit überschüssigem Methyljodid (Stahlschmidt, *J.* 1859, 395). — Die freie Base $C_{22}H_{26}N_2O_3$, aus dem Sulfat mit Baryt abgeschieden, reagirt stark alkalisch, oxydirt sich an der Luft und wandelt sich, beim Stehen, in neutral reagirendes Methylstrychnin um (Tafel, *B.* 23, 2732). Die Base $C_{21}H_{22}(CH_3)N_2O_2.OH$ bildet mit $K_2Cr_2O_7$ (oder PbO_2) und H_2SO_4 eine braune, in Wasser mit rother Farbe lösliche Masse. Diese entsteht auch beim Erwärmen von Jodmethylstrychninsäure (siehe S. 942) mit Ag_2O (und Wasser) (Tafel, *A.* 264, 62). Methylstrychnin bildet rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Benzol. Schmeckt nicht bitter. Methylstrychnin verbindet sich mit kalter Jodwasserstoffsäure zu Jodmethylstrychninsäure; beim Erwärmen mit HJ entsteht aber Strychninjodmethylat. Es giebt dieselben Farbenreaktionen wie Strychninsäure. Bei $1^1/_2$stündigem Kochen von 10 g Methylstrychnin mit der Lösung von 3 g Natrium in 75 g absol. Alkohol (Verjagen des Alkohols und Fällen des Rückstandes mit verd. Essigsäure) entsteht ein Körper $C_{24}H_{30}N_2O_3$, der (aus Alkohol)

in Nädelchen krystallisirt, bei 158° schmilzt, sich nicht in Wasser, aber in 15—20 Thln. siedendem Alkohol löst (T., *A.* 264, 64). Giftig (vgl. BROWN, FRASER, *J.* 1868, 757). — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl + 2H_2O$. Lange Prismen. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl + 2\frac{1}{2}HgCl_2$. — $(C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Cl.AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.Br$. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.J + H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen, löslich in 212 Thln. kalten Wassers. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.J.J_2$. Rothbraune, diamantglänzende Tafeln. Schwer löslich in kochendem Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 157). — $C_{22}H_{25}N_2O_2.NO_3$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{22}H_{25}N_2O_2)_2.SO_4 + 5H_2O$. Blättchen. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.HSO_4$. Blättchen. — $C_{22}H_{25}N_2O_2.H_2PO_4 + 2H_2O$. — $(C_{22}H_{25}N_2O_2.CN)_2.Fe(CN)_2$.

Isomethylstrychnin $C_{22}H_{26}N_2O_3 + 7H_2O = NH:C_{20}H_{22}O\left\langle\begin{matrix}N.CH_3\\ \diagdown\\ CO.O\end{matrix}\right. + 7H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von 5,5 g Jodmethylisostrychninsäure (S. 943) mit 140 g Wasser und 1 g Ag_2O (TAFEL, *A.* 264, 81). Man dampft die filtrirte Lösung ein und wäscht das Ausgeschiedene mit wenig verd. Natronlauge. — Nädelchen (aus Wasser). Unlöslich in Aether und Benzol. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol.

Dimethylstrychnin $C_{23}H_{28}N_2O_3 + 6H_2O = N(CH_3):C_{20}H_{22}O\left\langle\begin{matrix}N.CH_3\\ \diagdown\\ CO.O\end{matrix}\right.$. *B.* Aus Jodmethylstrychninsäure und Ag_2O; beim Erhitzen von Methylstrychninsäuremethylestermethylhydroxyd mit Wasser (TAFEL, *A.* 264, 66). — Leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol.

Nitrosoderivat. Das Hydrochlorid $C_{23}H_{27}(NO)N_2O_3.2HCl$ (bei 100°) fällt aus beim Eingiefsen von Isoamylnitrit in eine abgekühlte Lösung von Dimethylstrychnin in alkoholischer Salzsäure (TAFEL). Es ist äufserst löslich in Wasser.

Isodimethylstrychnin $C_{23}H_{28}N_2O_3 + 3H_2O$. *B.* Aus Jodmethylmethylisostrychninsäure und Ag_2O; beim Erwärmen von Methylisostrychninsäuremethylestermethylhydroxyd mit Wasser (TAFEL, *A.* 264, 82). — Krystalle (aus Wasser). Verliert, im Vakuum, $1H_2O$. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Giebt, mit HJ, Jodmethyl-Methylisostrychninsäure.

Aethylstrychnin $C_{21}H_{22}(C_2H_5)N_2O_2.OH + 2H_2O$ (HOW, *A.* 92, 338). *B.* Aus dem Jodür mit Ag_2O. — Kleine Prismen. Reagirt stark alkalisch. Zersetzt sich bei 100°. Giebt mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ dieselbe Reaktion wie Strychnin. — $(C_{23}H_{27}N_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{23}H_{27}N_2O_2J$. *D.* Durch Erhitzen von Strychnin mit Aethyljodid und Weingeist auf 100°. — Nadeln (aus siedendem Wasser). Löslich bei 15° in 170 Thln. und in 50—60 Thln. siedenden Wassers. Wird durch koncentrirte Kalilauge nicht verändert. — $C_{23}H_{27}N_2O_2.J.J_2$. Gleicht ganz dem Methylstrychninderivat (JÖRGENSEN). — $C_{23}H_{27}N_2O_2.NO_3$. Prismen. — $C_{23}H_{21}N_2O_2.HCrO_4 + H_2O$. Goldgelbe Tafeln. — Carbonat $C_{23}H_{27}N_2O_2.HCO_3$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. — $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_2H_5.CN$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 105° (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2748). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Entwickelt mit Säuren, selbst mit CO_2, Blausäure. Wird durch Kalilauge erst bei höherer Temperatur zersetzt.

Isoamylstrychnin $C_{21}H_{22}(C_5H_{11})N_2O_2.OH$ (HOW, *A.* 92, 343). — $C_{26}H_{33}N_2O_2.Cl + 4H_2O$. Dicke, schiefrhombische Prismen. Wird nicht durch Kali zerlegt. — $C_{26}H_{33}N_2O_2J.J_2$. Gleicht dem Methystrychninlsalz (JÖRGENSEN). — $C_{26}H_{33}N_2O_2J.J_4$. Fast schwarze, glänzende Prismen und Nadeln. Ziemlich löslich in Weingeist (JÖRGENSEN). — $C_{26}H_{33}N_2O_2.HCrO_4$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag.

Strychnin und Aethylenbromid (MENETRIÈS, *J.* 1861, 542). **Strychninbromäthyliumbromid** $C_{23}H_{26}N_2O_2.Br_2 = C_{21}H_{22}N_2O_2(C_2H_4Br).Br$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Strychnin mit Aethylenbromid und Alkohol auf 100°. — Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Weingeist. Giebt, mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4, dieselbe Färbung wie Strychnin. Tauscht, beim Behandeln mit Silbersalzen, nur ein Bromatom aus. Durch Ag_2O werden aber beide Bromatome eliminirt. Durch Behandeln des Sulfates mit Baryt erhält man die freie, nicht krystallisirbare Base $C_{21}H_{22}(C_2H_4.Br)N_2O_2.OH$. — $(C_{23}H_{26}BrN_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellorangegelber Niederschlag. — $C_{23}H_{26}BrN_2O_2.Cl.AuCl_3$ (bei 110°). Gelber Niederschlag (MEULENHOFF, *Privatmitth.*). — $C_{23}H_{26}BrN_2O_2.NO_3$. Feine Nadeln. — $C_{23}H_{26}BrN_2O_2.HSO_4$.

Vinylstrychnin $C_{23}H_{26}N_2O_3 = C_{21}H_{22}(C_2H_3)N_2O_2.OH$. *B.* Beim Behandeln des Bromids $C_{21}H_{22}(C_2H_4.Br)N_2O_2.Br$ mit Silberoxyd (MÉNÉTRIÈS, *J.* 1861, 544). — Reagirt stark alkalisch. Chlorgas, in die wässrige Lösung von Vinylstrychnin geleitet, fällt pulveriges **Vinyltrichlorstrychin** $C_{23}H_{21}Cl_3N_2O$, das sich nicht in Wasser, aber leicht

in Alkohol und Aether löst. — Durch Abdampfen mit Salpetersäure liefert Vinylstrychnin einen orangerothen Körper $C_{23}H_{25}(NO_2)N_2O_2.HNO_3$ (?). — $(C_{23}H_{26}N_2O_2.Cl)_2.PtCl_4$. Hellorangegelber Niederschlag. — $C_{23}H_{25}N_2O_2.HCrO_4$. Gelber Niederschlag.

Aethoxylstrychnin $C_{23}H_{28}N_2O_4 + 2^1/_2H_2O = OH.CH_2.CH_2(C_{21}H_{22}N_2O_2).OH + 2^1/_2H_2O$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von (10 Thln.) Strychnin mit (2,4 Thln.) Chloräthylalkohol $OH.C_2H_4.Cl$ und Weingeist auf 100° (Messel, *A.* 157, 7; Meulenhoff, *R.* 14, 232). — Die freie Base, aus dem Sulfat mit Baryt abgeschieden, bildet kleine Krystallbüschel. Leicht löslich in Wasser; reagirt stark alkalisch. — $C_{23}H_{27}N_2O_3.Cl + H_2O$. Seideglänzende Büschel. Schmilzt nicht bei 230°. Löst sich bei 16° in 38 Thln. Wasser, in 207 Thln. Alkohol (von 90°), in 328 Thln. absol. Alkohol (Mlnhff). Für die wässrige Lösung ist $[\alpha]_D = 4,36°$. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 dieselbe Färbung wie Strychnin. — $(C_{23}H_{27}N_2O_3.Cl)_2.PtCl_4$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. — $C_{23}H_{27}N_2O_3.Cl.AuCl_3$ (bei 110°) (Mlnhff.). — $C_{23}H_{27}N_2O_3.Br$. — $C_{23}H_{27}N_2O_3.J$. Niederschlag. — $(C_{23}H_{27}N_2O_3)_2.SO_4 + 2H_2O$. Krystalle, in Wasser äufserst leicht löslich.

Benzylstrychnin. Das Chlorid $C_{21}H_{22}N_2O(C_6H_5.CH_2Cl) + H_2O$ entsteht beim Kochen von Strychnin mit Benzylchlorid und absolutem Alkohol (Garzarolli, *M.* 10, 1). Es krystallisirt aus Wasser in kurzen, dicken Prismen oder in kleinen, glänzenden Tafeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 262—263° unter totaler Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Sehr giftig. — Das freie **Benzylstrychnin** $C_{21}H_{22}N_2O.C_7H_7(OH)$, aus dem Chlorid durch Ag_2O abgeschieden, bildet seideglänzende Blättchen. Beim Behandeln des Chlorides mit $KMnO_4$ entsteht viel Benzoësäure. — $(C_{21}H_{22}N_2O.C_7H_7Cl)_2.PtCl_4$. Fleischrother, amorpher Niederschlag. Schmelzpunkt.: 215—216°. — $C_{21}H_{22}N_2O.C_7H_7.NO_3$. Glänzende, kleine Prismen oder Tafeln. Schmilzt bei 262—265° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich. — $(C_{21}H_{22}N_2O.C_7H_7)_2.Cr_2O_7$. Orangerothe, mikroskopische Säulen. Sehr schwer löslich, selbst in siedendem Wasser. — Rhodanid $C_{21}H_{22}N_2O.C_7H_7(SCN)$. Nadeln. Schmelzp.: 236—237°. Sehr schwer löslich in Wasser.

Diacetylstrychnin $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)_2N_2O_2$ (?). *B.* Entsteht in kleiner Menge bei längerem Kochen von Strychnin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (Beckett, Wright, *Soc.* 29, 655). — Amorph. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit HCl.

Nach Löbisch und Schoop (*M.* 6, 859) existirt weder ein Diacetylstrychnin, noch ein Benzoylstrychnin (s. u.).

Acetoxylstrychnin $C_{23}H_{24}N_2O_4 = C_{21}H_{22}N_2O_2\left\langle{O \atop CH_2}\right\rangle CO$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Chloressigsäure mit 3 Thln. Strychnin auf 180° (Roemer, *Z.* 1871, 435). — Die freie Base, aus dem salzsauren Salz mit NH_3 abgeschieden, bildet Krystallbüschel. — $(C_{23}H_{25}N_2O_4.Cl)_2.PtCl_4$. Unlöslich in Wasser.

Benzoylstrychnin $C_{28}H_{26}N_2O_3 = C_{21}H_{21}(C_7H_5O)N_2O_2$. *B.* Aus Strychnin und Benzoylchlorid (Schützenberger, *A.* 108, 353). — Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; unlöslich in Säuren.

Strychninacetylchlorid $C_{23}H_{25}N_2O_3Cl = C_{21}H_{22}N_2O_2.C_2H_3OCl$. *B.* Aus Strychnin und Acetylchlorid (Konrad, *J.* 1874, 876). — $(C_{23}H_{25}N_2O_3Cl)_2.PtCl_4$.

Strychninchloraceton $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_3H_5ClO$. *B.* Durch Erhitzen von 10 Thln. Strychnin mit $2^1/_2$ Thln. Chloraceton und Alkohol auf 130—140° (Konrad). — Krystallbüschel. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 6,5 Thle. Die wässrige Lösung wird nicht gefällt durch Alkalien. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 die Strychninreaktion. — $(C_{24}H_{27}N_2O_3Cl_2)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit Ag_2SO_4 oder verdünnter Schwefelsäure das entsprechende Sulfat, welches, durch Behandeln mit überschüssiger Schwefelsäure, in Disulfat $C_{25}H_{27}N_2O_3Cl.HSO_4 + 1^1/_2H_2O$ übergeht. Das Sulfat liefert mit Baryt:

Strychninoxyaceton $C_{21}H_{22}N_2O_2.C_3H_6O_2$, das krystallinisch ist.

Chlorstrychnin $C_{21}H_{21}ClN_2O_2$. *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von salzsaurem Strychnin (Laurent, *A.* 69, 14) Man fällt die Lösung mit NH_3 und entzieht dem Niederschlage die gechlorten Strychnine durch Alkohol. Dieselben werden mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei nur Mono- und Dichlorstrychnin in Lösung gehen. Man verdunstet die Lösung und erhält zunächst salzsaures Chlorstrychnin, das man behufs Reinigung in das Sulfat überführt (Richet, Bouchardat, *J.* 1880, 996). — Krystalle (aus 50procentigem Alkohol). Leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol und $CHCl_3$. Linksdrehend; für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = -104,6°$, für die Lösung in verdünnten Säuren $= -38,75°$. Liefert, mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4, eine purpurrothe, mit Salpeterschwefelsäure eine dunkelkirschrothe Färbung. Geht, bei einstündigem Kochen mit

alkoholischer Kalilauge, in Trihydrochlorstrychnin über, das sich mit Salpeterschwefelsäure violett färbt. — Chlorstrychnin verbindet sich mit Säuren, doch werden die Salze durch Wasser theilweise zersetzt. — Das Platindoppelsalz ist ein fast weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — Chlorstrychnin besitzt dieselben toxischen Eigenschaften wie Strychnin. — $(C_{21}H_{21}ClN_2O_2)_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Krystallinisch.

Dichlorstrychnin $C_{21}H_{20}Cl_2N_2O_2$. *D.* Das salzsaure Salz findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des salzsauren Monochlorstrychnins (RICHET, BOUCHARDAT). — Feine Nädelchen (us Alkohol). Löst sich in verdünnten Säuren, ohne Salze zu bilden. Liefert, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, Trihydrodichlorstrychnin.

Trichlorstrychnin $C_{21}H_{19}Cl_3N_2O_2$. a. α-Derivat. *B.* Wird bei vollständiger Sättigung einer Lösung von salzsaurem Strychnin durch Chlorgas gefällt (RICHET, BOUCHARDAT). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Aether und $CHCl_3$, schwer in Alkohol, nicht in Wasser. Färbt sich mit Salpeterschwefelsäure purpurroth. Liefert, beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung, Trihydrotrichlorstrychnin. Verbindet sich nicht mit Säuren.

b. β-Derivat. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Strychnin mit ($CHCl_3$ und) 4 bis 5 Thln. PCl_5 (STÖHR, *J. pr.* [2] 42, 412). — Mikrokrystallinisch. Leicht löslich in Alkohol. Giebt, mit $K_2Cr_2O_7$, sowie mit HNO_3 und H_2SO_4, dieselben Reaktionen wie Strychnin. Kräftige Base. — $C_{21}H_{19}Cl_3N_2O_2.HCl$. Glänzende Blätter (aus verd. Alkohol). Unlöslich in absolutem Alkohol.

Bromstrychnin $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$. a. α-Derivat. *B.* Beim Eintragen von (2 At.) Bromwasser in eine Lösung von 1 Thl. salzsaurem Strychnin in 50—100 Thln. Wasser (SHENSTONE, *Soc.* 47, 140; BECKURTS, *B.* 18, 1236). — Trimetrische Tafeln (MIERS, *Soc.* 47, 144) (aus Alkohol). Schmelzp.: 222° (B.). Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$. Liefert, beim Behandeln mit konc. Salpetersäure, Pikrinsäure. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 eine schnell verschwindende, hellbraune Färbung.

Salze: BECKURTS, *B.* 18, 1236. — $C_{21}H_{21}BrN_2O_2.HCl$. Trimetrische Krystalle. — $C_{21}H_{21}BrN_2O_2.HBr$. Rhombische Tafeln. — $C_{21}H_{21}BrN_2O_2.Br_2$. Hellgelber, pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, löslich in Alkohol. Verliert leicht Brom. — $C_{21}H_{21}BrN_2O_2.HNO_3$. Seideglänzende, schwerlösliche Nadeln. — $(C_{21}H_{21}BrN_2O_2)_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Lange, glänzende Nadeln.

Jodmethylat $C_{21}H_{21}BrN_2O_2.CH_3J$. Perlmutterglänzende Blättchen (BECKURTS, *B.* 18, 1236). Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn; leicht löslich in verdünntem Alkohol, schwerer in Wasser. Die aus dem Jodmethylat, durch Ag_2O, abgeschiedene freie Base, krystallisirt mit $4H_2O$ in Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen und bei 265° verkohlen, ohne zu schmelzen.

b. β-Derivat. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g Brom, vertheilt in Vitriolöl, in die Lösung von 10 g Strychnin und 100 g Vitriolöl (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 6, 855). Man lässt stehen, gießt die Schwefelsäureschicht in 500 ccm Wasser und neutralisirt die Lösung mit NH_3. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. Die Lösung in Vitrolöl giebt mit $K_2Cr_2O_7$ eine indigblaue Färbung. Beim Eintragen von Bromstrychninnitrat in Vitriolöl entsteht eine karminrothe Färbung. — $(C_{21}H_{21}BrN_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

Dibromstrychnin $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Strychninhydrobromid mit (3 Mol.) Bromwasser und erwärmt den gebildeten Niederschlag gelinde (BECKURTS, *B.* 18, 1237). — Rhombische Krystalle (aus kaltem Alkohol). Zersetzt sich bei 250°. Leicht löslich in verdünntem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Wasser. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 keine Färbung. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HBr und eine Base $C_{21}H_{19}BrN_2O_2$ (?). — $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2.HCl$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Nitrostrychnin $C_{21}H_{21}N_3O_4 = C_{21}H_{21}(NO_2)N_2O_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 25 g wasserfreiem Strychninnitrat in 250 g Vitriolöl (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 6, 845). Man lässt 8 Tage kalt stehen, gießt dann in 2 l Wasser und neutralisirt die Lösung mit NH_3. — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 225° unter Bräunung. Löslich in Benzol und CS_2, leichter in Alkohol und Aether, sehr leicht in Aceton. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 keine Färbung. Mit Zinn und HCl entsteht Aminostrychnin. Sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und in Alkalien. — $C_{21}H_{21}N_3O_4.2KOH$. Rubinrothe, glänzende Nadeln. Zerfließlich in Wasser. Wenig löslich in kaltem Alkohol. — $Ba(OH)_2.2C_{21}H_{21}N_3O_4 + 2H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Citronengelbe Warzen. — $Ag_2.C_{21}H_{19}N_3O_4$. Rothbrauner, sehr unbeständiger Niederschlag. — $C_{21}H_{21}N_3O_4.HCl$. Haarähnliche Krystalle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. — $(C_{21}H_{21}N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, feinkörniger Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — Das Nitrat ist fast unlöslich in kaltem Wasser.

Xanthostrychnol $C_{21}H_{21}N_3O_4 + 2H_2O = C_{21}H_{21}(NO_2)N_2O_2 + 2H_2O$. *B.* Man erhitzt Nitrostrychnin 1 Stunde lang mit verdünnter Kalilauge auf dem Wasserbade und leitet dann CO_2 in die Lösung (Löbisch, Schoop, *M.* 6, 851; 7, 79). — Kleine, gelbe Säulen (aus essigsäurehaltigem Wasser). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dinitrostrychnin $C_{21}H_{20}N_4O_6 = C_{21}H_{20}(NO_2)_2N_2O_2$. a. *α*-Derivat. *B.* Man leitet salpetrige Säure in die Lösung von Strychninnitrat in absolutem Alkohol ein und zerlegt das ausgeschiedene Dinitrostrychninnitrat mit NH_3 (Claus, Glassner, *B.* 14, 774). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 226°. Fast unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol, löslich in Alkohol. — $C_{21}H_{20}N_4O_6.HNO_3$. Gelbe Warzen (aus Aceton). Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und in heifsem Aceton.

b. *β*-Derivat. *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. Strychnin in 5 Thln. rauchender Salpetersäure bei —10° (Hanriot, *Bl.* 41, 235). Man giefst die Lösung in die doppelte Menge Eiswasser, zerlegt das ausgeschiedene Nitrat durch NH_3 und krystallisirt die freie Base aus Alkohol oder Chloroform um. — Gelbe Prismen. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 205°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Wird von Sn + HCl zu Diaminostrychnin reducirt. — $C_{21}H_{20}N_4O_6.HCl$. Krystalle. Wird, aus der Lösung in verdünnter HCl, durch überschüssige Säure gefällt.

Kakostrychnin $C_{21}H_{22}(NO_2)_3N_2O_4$ (?). *B.* Entsteht, neben CO_2, beim Kochen von Strychnin mit Salpetersäure (Clauss, Glassner). — Goldgelbe Nadeln (aus verdünnter Salpetersäure), gelbe, hexagonale Tafeln (aus koncentrirter Säure). Fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in heifsen Säuren. Löst sich in wässriger Kalilauge mit rother und in alkoholischer Kalilösung mit violetter Farbe. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $(C_{21}H_{22}N_5O_{10}.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Aminostrychnin $C_{21}H_{23}N_3O_2 = C_{21}H_{21}(NH_2)N_2O_2$. *B.* Bei 12 stündigem Stehen von 10 g Nitrostrychnin, gelöst in 30 ccm konc. Salzsäure, mit 30 ccm Wasser und 10 g Stanniol (Löbisch, Schoop, *M.* 6, 848). — Kleine Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 275°; Siedep.: 280° bei 5 mm. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leichter in absolutem Alkohol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und Vitriolöl keine Färbung, versetzt man aber die Lösung in verdünnter H_2SO_4 mit K_2CrO_4, so entsteht eine blaue Lösung und — in koncentrirter Lösung — ein blauer Niederschlag. Auch Eisenchlorid bewirkt Blaufärbung. — $C_{21}H_{23}N_3O_2.2HCl$. Glänzende, lange Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $C_{21}H_{23}N_3O_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Acetaminostrychnin $C_{23}H_{25}N_3O_3 + H_2O = C_{21}H_{21}N_2O_2.NH.C_2H_3O + H_2O$. *B.* Aus Aminostrychnin und Essigsäureanhydrid bei 150—170° (Löbisch, Schoop, *M.* 7, 77). Man verdünnt mit Wasser und neutralisirt die Lösung mit NH_3. — Quadratische Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Verbindet sich mit Säuren.

Diaminostrychnin $C_{21}H_{24}N_4O_2 = C_{21}H_{20}N_2O_2(NH_2)_2$. *B.* Durch Erwärmen von *β*-Dinitrostrychnin mit Zinn und Salzsäure (Hanriot, *Bl.* 41, 236). — Durchsichtige Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 263°. Wird durch Oxydationsmittel violettblau gefärbt. Liefert mit NaClO einen grünen Niederschlag, welcher sich in wenig Salzsäure mit blauer Farbe löst. Durch mehr Salzsäure wird die Lösung violett und durch Zusatz von Wasser farblos. Erneuerter Zusatz von HCl stellt die violette Färbung wieder her. Giebt mit Alkohol und salpetriger Säure *α* Dinitrostrychnin (?). — $C_{21}H_{24}N_4O_2.2HCl$. Spitze Prismen (aus Alkohol).

Tetroxystrychnin $C_{21}H_{28}N_2O_6$. *B.* Entsteht, neben Pentoxystrychnin, beim Kochen einer Lösung von Strychninsulfat mit Kaliumnitrit (Schützenberger, *A.* 108, 349). Man fällt die Lösung mit NH_3 und löst den Niederschlag in siedendem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt zunächst Tetroxystrychnin. — Orangegelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol. — $(C_{21}H_{28}N_2O_6.HCl)_2.PtCl_4$.

Pentoxystrychnin $C_{21}H_{28}N_2O_7$. *B.* Siehe Tetroxystrychnin (Schützenberger). — Orangerothe Prismen. Unlöslich in Wasser und Aether; in Alkohol leichter löslich als Tetroxystrychnin. Ist wahrscheinlich Dinitrostrychnin. — $(C_{21}H_{28}N_2O_7.HCl)_2.PtCl_4$.

Strychninsulfonsäure $C_{21}H_{21}N_2O_2(SO_3H)$. *B.* Man trägt 20 g wasserfreies Strychninsulfat, allmählich und unter Kühlung, in 120 g rauchender Schwefelsäure (mit 30% SO_3) ein, lässt 14 Tage kalt stehen, giefst dann in kaltes Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$ (Löbisch, Schoop, *M.* 6, 858). — Spröde Masse. Zerfliefst in Wasser, etwas weniger löslich in Alkohol. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und Vitriolöl keine Färbung. — Nach Stöhr, (*B.* 18, 3429) und Guareschi (*G.* 17, 109) entsteht die Sulfonsäure durch Erwärmen von Strychnin mit Vitriolöl auf 100°. Man verdünnt mit Wasser und stumpft die meiste Schwefelsäure

durch NH_3 ab. — Amorph. Sehr schwer löslich in Wasser und noch weniger in Alkohol. Nicht giftig. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 keine Färbung. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht Oxalsäure. Die Salze sind meist schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen des NH_3-Salzes mit $BaCl_2$ (St.). Krystallpulver, das $7H_2O$ (?) enthält (G.). Wird, aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol gefällt.

Strychnindisulfonsäure $C_{21}H_{22}N_2S_2O_8 = C_{21}H_{20}N_2O_2(SO_3H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Strychnin mit reinem Vitriolöl und SO_3 auf 150° (Stöhr, *B.* 18, 3430; Guareschi, *G.* 17, 113). Man sättigt das Rohprodukt mit $BaCO_3$, zerlegt das Baryumsalz durch H_2SO_4, dampft ein und fällt mit Alkohol. — Amorph. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether. — $Na_2.C_{21}H_{20}N_2S_2O_8 + 6H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (G.). — $K_2.\bar{A}$ (bei 130°). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser (G.). — $Ba(C_{21}H_{21}N_2S_2O_8)_2$. Amorphes Pulver, erhalten durch Fällen des neutralen Baryumsalzes mit HCl (St.). — $Ba.C_{21}H_{20}N_2S_2O_8$. Krystallisirt aus wässriger Lösung. Wird daraus, durch Alkohol, amorph ausgefällt (St.). Hält $7H_2O$ (G.).

Strychninmonohydrat, Strychnol, Strychninsäure $C_{21}H_{24}N_2O_3 + 4H_2O = NH{:}C_{20}H_{22}NO.CO_2H + 4H_2O$. *B.* Man erwärmt 12 Stunden lang 30 g Strychnin mit 3 g Natrium, gelöst in 30 g absolutem Alkohol, fügt dann 600 ccm Wasser hinzu und verjagt den Alkohol (Löbisch, Schoop, *M.* 7, 83; Tafel, *A.* 264, 50). Man filtrirt, nach einigem Stehen, das unveränderte Strychnin ab und säuert das Filtrat mit verd. Essigsäure schwach an. — Mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether und in kaltem, absolutem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Ammoniaksalzen. Löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und wandelt sich, beim Kochen damit, in Strychnin um. Diese Umwandlung erfolgt auch glatt beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 170—190°. Leicht löslich in Kalilauge und in koncentrirtem, wässrigem Ammoniak. Reducirt langsam, in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung. Die Lösung in verdünnter HNO_3 wird, auf Zusatz eines Tropfens Vitriolöl, karminroth. Giebt mit $H_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ nicht die Strychninreaktion.

Nitrosoderivat $C_{21}H_{23}(NO)N_2O_3$. Das Salz $C_{21}H_{23}N_3O_3.HCl + H_2O$ scheidet sich aus beim Vermischen einer Lösung von 2 Thln. Strychninsäure in 3 Thln. sehr verd. Natronlauge mit (1 Mol.) $NaNO_2$ und dann, unter Kühlung, mit 2 Thln. HCl (von 25 %) (Tafel, *A.* 264, 54). — Prismen (aus Alkohol). Wird von Sn + HCl in Strychnin zurückverwandelt.

Jodmethylstrychninsäure $C_{22}H_{27}JN_2O_3 + H_2O = NH{:}C_{20}H_{22}O(CO_2H)N(CH_3,J) + H_2O$. Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Vermischen von Strychninsäure, gelöst in alkoholischem Natron und viel Alkohol, mit CH_3J (Tafel, *A.* 264, 55). Man fällt eine kalte, wässrige Lösung des Salzes mit verd. Essigsäure. Beim Versetzen einer kalten, wässrigen Lösung von Methylstrychnin mit kalter HJ (Tafel). — Nädelchen (aus Wasser). Unlöslich in Aether; sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Geht, durch Erwärmen mit verd. Säuren, in Strychninjodmethylat über. — $Na.\bar{A} + H_2O$ (im Vakuum). Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Holzgeist, fast unlöslich in Alkohol.

Jodmethyl-Methylstrychninsäure $C_{23}H_{29}N_2JO_3 + H_2O = N(CH_3){:}C_{20}H_{22}O(CO_2H).N(CH_3J) + H_2O$. *B.* Aus Dimethylstrychnin und HJ; aus jodmethylstrychninsaurem Natrium mit Holzgeist und CH_3J (Tafel, *A.* 264, 58). — Nädelchen (aus Wasser). Löslich in 15—16 Thln. siedenden Wassers; ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit Ag_2O (und Wasser) erfolgt Zerfall in AgJ und Dimethylstrychnin.

Methylester $C_{24}H_{31}N_2JO_3$. *B.* Aus Strychninsäure oder Methylstrychninsäure, CH_3J und überschüssigem Natron, gelöst in Holzgeist (Tafel). — Nadeln (aus Wasser). Löslich in 50—60 Thln. siedenden Wassers. Schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$; unlöslich in Aether und Benzol.

Isostrychninsäure, Dihydrostrychnin $C_{21}H_{24}N_2O_3 + H_2O = NH{:}C_{20}H_{22}NO.CO_2H + H_2O$. *B.* Bei 12stündigem Erhitzen von 10 g Strychnin mit 15 g krystallisirtem Barythydrat und 80 ccm Wasser, im Papin'schen Topfe, im Rohr, auf 140° (Gal, Etard, *Bl.* 31, 98; Tafel, *A.* 264, 69). Man fällt die filtrirte Lösung durch CO_2, wäscht den Niederschlag mit Wasser und entzieht ihm, durch verd. Natronlauge, Isostrychninsäure. Das Filtrat von $BaCO_3$ fällt man durch Essigsäure. Die rohe Säure löst man in verd. HCl, fügt vorsichtig KJ-Lösung hinzu und schüttelt mit Thierkohle (Tafel, *A.* 268, 236). Beim Stehen krystallisirt das Hydrojodid. — Mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Salzsäure. Wird durch Kochen mit HCl nicht verändert. Die Lösung in verd. HNO_3 wird durch Vitriolöl blutroth gefärbt. Die wässrige Lösung verändert sich sehr leicht an der Luft. Reducirt, in

der Hitze, Silberlösung mit Spiegelbildung. Bromwasser erzeugt zunächst eine Purpurfärbung und dann einen schieferbraunen, flockigen Niederschlag. Giebt mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. H_2SO_4 eine braune Färbung oder Niederschlag. Wird von koncentrirter Kalilauge leicht zersetzt. Beim Erhitzen des Hydrojodids mit CH_3J entsteht Methylisostrychninsäure. Verbindet sich mit Säuren; das salzsaure Salz ist zerfliefslich, das Tartrat bildet Prismen, die in kaltem Wasser wenig löslich sind.

Nitrosoderivat $C_{21}H_{23}N_3O_4$. a. N-Derivat $CO_2H.C_{20}H_{22}NO.N(NO)$. — Das Hydrochlorid $C_{22}H_{23}N_3O_4.HCl + 2H_2O$ scheidet sich aus beim Eintragen einer konc. Lösung von 1 g $NaNO_2$ in eine abgekühlte Lösung von 5 g Isostrychninsäure in 10 ccm HCl (von 10%) (TAFEL, *A.* 264, 73). — Das Hydrochlorid krystallisirt, aus Alkohol, in Nädelchen. Es löst sich leicht in heifsem Wasser und in heifsem Alkohol. Wird von konc. alkoholischer Salzsäure in das C-Derivat umgewandelt.

b. C-Derivat $NH.C_{20}H_{21}(NO)NO.CO_2H + H_2O$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Versetzen des Hydrochlorids des N-Derivates mit konc. alkoholischer Salzsäure (TAFEL, *A.* 268, 237). — *D.* Man versetzt in (2 Thln.) Alkohol vertheiltes salzsaures Isostrychninsäurenitrosamin (1 Thl.) bei 0° mit (2 Thln.) gesättigter alkoholischer HCl (TAFEL, *A.* 268, 237). Man fällt, nach erfolgter Lösung, mit viel Aether, zersetzt den Niederschlag durch überschüssige Natronlauge und neutralisirt die filtrirte alkalische Lösung. — Gelbgrüne Nädelchen. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$ und Aceton, leicht löslich in Eisessig. Wird beim Kochen mit verd. Natronlauge nicht verändert. Wird von Sn (+ HCl) in Isostrychninsäure zurückverwandelt.

Methylisostrychninsäure $C_{22}H_{26}N_2O_3 + 2^1/_2 H_2O = C_{20}H_{22}NO(CO_2H)N.CH_3 + 2^1/_2 H_2O$. *B.* Bei 2—3 stündigem Erhitzen auf 100° von entwässertem Isostrychninsäurehydrojodid mit (4 Thln.) CH_3J (TAFEL, *A.* 268, 240). — Prismen. Zersetzt sich oberhalb 240°, ohne zu schmelzen. Beim Versetzen mit verd. H_2SO_4 und $NaNO_2$ entsteht eine tiefrothe Färbung, die rasch in braungelb übergeht.

Nitrosomethylisostrychninsäureäthylester $C_{24}H_{29}N_3O_4 = NO.C_{20}H_{21}NO(N.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Methylisostrychninsäure in (20 Thln.) Alkohol mit HCl-Gas, zuletzt unter mehrstündigem Erwärmen, dampft ab und versetzt die alkoholische Lösung des Rückstandes bei 0° mit Isoamylnitrit (TAFEL, *A.* 268, 243). Nach 4 stündigem Stehen fügt man Aether hinzu, wodurch das Hydrochlorid gefällt wird. — Glänzende, grüne Nadeln (aus Aether). Schwer löslich in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und warmem Alkohol oder Benzol.

Jodmethylisostrychninsäure $C_{22}H_{27}JN_2O_3$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Vermischen von 10 g Isostrychninsäure mit der Lösung von 1,2 g Natrium in 40 ccm Methylalkohol und 4 g CH_3J (TAFEL, *A.* 264, 76). Aus Isomethylstrychnin und HJ (T.). — Unlöslich in Aether; schwer löslich in Alkohol. Löslich in 23 Thln. kochenden Wassers. — Na.Ā (im Vakuum). Nadeln (aus Weingeist). In absol. Alkohol viel schwerer löslich als das isomere Salz.

Jodmethyl-Methylisostrychninsäure $C_{23}H_{29}N_2JO_3 + H_2O$ (im Vakuum). *B.* Aus Isodimethylstrychnin und HJ; aus Jodmethylisostrychninsäure, $CH_3.ONa$ und CH_3J (TAFEL, *A.* 264, 76). — Nädelchen oder lanzettförmige Spiefse (aus Wasser). Schmilzt bei 270—275° unter Zersetzung. Löslich in 10—11 Thln. siedenden Wassers; unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Methylester $C_{24}H_{31}N_2JO_3 + 2H_2O = C_{23}H_{28}JN_2O_3.CH_3 + 2H_2O$. Lange, dünne Nadeln (TAFEL). Löslich in 35—37 Thln. siedenden Wassers; sehr schwer löslich in Alkohol. — Liefert mit AgCl die analoge **Verbindung** $C_{23}H_{28}ClN_2O_3.CH_3 + 2H_2O$, die aus Wasser) in Nadeln krystallisirt.

Desoxystrychnin $C_{21}H_{26}N_2O + 3H_2O = C_{20}NH_{26}\langle{}^{CO}_{N} + 3H_2O$. *B.* Bei 18 stündigem Kochen von (50 g) Strychnin mit (300 g) HJ (spec. Gew. = 1,96) und (35 g) rothem Phosphor (TAFEL, *A.* 268, 245). Man erhitzt das Produkt auf 125° im Vakuum, giefst den Rückstand in 1800 ccm siedenden Wassers und filtrirt heifs. Das heifse Filtrat übersättigt man stark mit Natronlauge. — Krystallpulver. Schmelzp.: 75°. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 172°. Destillirt unzersetzt. Linksdrehend. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 180° entsteht Desoxystrychninsäure. Die Lösung in Vitriolöl wird durch $K_2Cr_2O_7$ intensiv blauviolett gefärbt. — $(C_{21}H_{26}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus gelben Nädelchen bestehend. — $C_{21}H_{26}N_2O.HJ + H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwerer in Alkohol. — $(C_{21}H_{26}N_2O)_2.H_2Cr_2O_7$. Lange, dünne Nadeln. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Jodmethylat $C_{21}H_{26}N_2O.CH_3J$. Krystalle (aus Wasser). Löst sich in etwa 10 Thln. siedenden Wassers (TAFEL). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Desoxystrychninsäure $C_{21}H_{28}N_2O_2 + 2H_2O = NH:C_{20}H_{26}N.CO_2H + 2H_2O$. *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 180° von (5 g) Desoxystrychnin mit einer Lösung von (1 g) Natrium in (20 ccm) absol. Alkohol (TAFEL, *A.* 268, 253). — Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in heifsem Wasser. Wird durch verd. Säuren rasch in Desoxystrychnin übergeführt.

Verbindung $C_{21}H_{22}N_2O$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Strychnin mit 10 Thln. Zinkstaub bei Schmelzhitze des Bleies (LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 7, 610). — Hellgelbes Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser. Löst sich in konc. Mineralsäuren.

Säure $C_{10}H_5N_3O_8 = (OH)_2.C_9H_3N(NO_2)_2.CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Strychnin mit Salpetersäure (TAFEL, *B.* 26, 334). — Krystalle (aus Alkohol). Beim Behandeln mit $SnCl_2 + HCl$ entsteht eine Säure $C_{10}H_9N_2O_4$. Zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und einen Körper $(CH)_2.C_9H_3N(NO_2)_2$. — $K.C_{10}H_4N_3O_8$.

2. **Brucin** $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. *V.* Findet sich, neben Strychnin, in den Krähenaugen (PELLETIER, CAVENTOU, *Berz. Jahresb.* 3, 171). In der Rinde von Strychnos nux vomica (falsche Angusturarinde, früher als von Brucea antidyssenterica stammend gehalten). In kleiner Menge in den Ignatiusbohnen und in Upas Tieuté (s. Strychnin). In Caba longa, einem südamerikanischen Pfeilgifte (PALM, *J.* 1862, 373). Im Lignum colubrinum (BERDENIS, *J.* 1866, 70). — *D.* Bleibt in den Mutterlaugen von der Darstellung des Strychnins. Brucin ist in Alkohol leichter löslich als Strychnin. — Zur Trennung des Strychnins vom Brucin kann man die essigsaure Lösung beider Basen mit Kaliumchromat versetzen, wodurch zunächst nur Strychninchromat ausfällt (HORSLEY, *J.* 1856, 758). Oder man verdampft die essigsaure Lösung der Basen im Wasserbade, wobei Strychninacetat alle Säure verliert. Durch Uebergiefsen mit Wasser wird aus dem Rückstande nur Brucinacetat ausgezogen (FLÜCKIGER, *J.* 1875, 983). — Die zerkleinerten Samen von Nux vomica werden mit Alkohol erschöpft, der alkoholische Auszug mit $^1/_4$ Thl. Wasser versetzt und der Alkohol abdestillirt. Zum Rückstande fügt man Wasser und verdünnte Schwefelsäure und fällt die filtrirte, saure Lösung mit Soda. Der Niederschlag wird in $CHCl_3$ gelöst, die Chloroformlösung mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und die saure Flüssigkeit mit Ammoniakdämpfen, in der Kälte, behandelt. (Im Filtrate vom Niederschlage durch Soda sind noch Alkaloïde enthalten, die man durch Schütteln mit $CHCl_3$ auszieht.) Das gefällte Alkaloïd wird mit wässrigem Alkohol behandelt und das aus dem Alkohol umkrystallisirte Brucin mit soviel verdünnter Schwefelsäure behandelt, dass die Lösung noch deutlich alkalisch bleibt. Nun wird durch KJ das Brucin gefällt, der Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und dann mit Soda und $CHCl_3$ behandelt. Aus dem Chloroform führt man das Brucin in verdünnte Säure über und fällt es dann mit NH_3 (SHENSTONE, *Soc.* 39, 453). — Trennung von Strychnin und Brucin: DUNSTAN, SHORT, *J.* 1883, 1615.

Krystallisirt, aus verdünntem Alkohol, in monoklinen Säulen oder Tafeln (LÜDECKE, *B.* 10, 838). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 105°. Wasserfreies Brucin schmilzt bei 178° (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 773). Schwer löslich in kaltem Wasser, aber doch erheblich leichter als Strychnin, leicht löslich in kaltem Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether und in Alkalien. Linksdrehend; für die Lösung in Chloroform ist $[\alpha]_D = -119$ bis $-127°$ (je nach der Koncentration) (OUDEMANS, *A.* 166, 69). Das specifische Drehungsvermögen beträgt in den neutralen Salzen etwa $-34°$ (TYKOCINER, *R.* 1, 148). — Bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung entwickelt Brucin die Hälfte eines Stickstoffes als NH_3 (WANKLYN, GAMGEE, *J.* 1868, 296). Liefert, bei der Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, Holzgeist und Ameisensäure (BAUMERT, *A.* 70, 337). Bei der Oxydation mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 entsteht eine Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$ (HANSSEN, *B.* 17, 2849). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entstehen Methylnitrit, Oxalsäure und Kakothelin (STRECKER, *A.* 91, 76; vgl. SONNENSCHEIN, *B.* 8, 212; COWNLEY, *J.* 1876, 828). In Gegenwart von Alkohol entsteht mit HNO_3 Dinitrobrucin. Beim Kochen mit (5procentigem) alkoholischem Natron wird **Hydrobrucin** $C_{23}H_{28}N_2O_5$ gebildet, das in mikroskopischen Krystallen anschiefst, sich mit HNO_3 nicht röthet, meist amorphe, unbeständige Salze bildet und, wie es scheint, durch Erwärmen mit Vitriolöl in Brucin zurück verwandelt werden kann (SHENSTONE, *Soc.* 39, 459). Brucin liefert bei der Destillation mit 3 Thln. KOH ähnliche Produkte, wie Cinchonin, nämlich: NH_3, β-Lutidin, α- und β-Collidin, wenig Chinolin (OECHSNER, *A. ch.* [5] 27, 507) und Tetrahydrochinolin $C_9H_{11}N$ (OECHSNER, *J.* 1884, 1389). Beim Glühen mit Kalk entsteht β-Pikolin, neben β-Aethylpyridin, NH_3, $NH_2.CH_3$, C_2H_4 und etwas Skatol (STÖHR, *J. pr.* [2] 42, 416). Entwickelt, beim Erhitzen mit 7—15 Thln. rauchender Salzsäure auf 140°, über 1 Mol.

Methylchlorid (SHENSTONE, *Soc.* 43, 102), nur ein Molekül CH_3Cl und daneben die Base $C_{22}H_{24}N_2O_4$ (HANSSEN, *B.* 17, 2266). Beim Glühen von Brucin mit Zinkstaub entsteht etwas Carbazol. — Brucin wirkt auf den thierischen Organismus ähnlich wie Strychnin, aber schwächer.

Reaktionen auf Brucin. Brucin löst sich in überschüssiger Salpetersäure mit rother Farbe, die beim Erwärmen gelb wird. Die rothe Färbung ist sehr charakteristisch, und es wird deshalb, umgekehrt, Brucin als ein empfindliches Reagenz zum Nachweise der Salpetersäure benutzt. Beim Versetzen einer wässrigen Brucinlösung mit Quecksilberoxydulnitrat tritt, in der Kälte, keine Färbung ein. Erwärmt man aber gelinde, so tritt eine dauernde Karminfärbung auf (FLÜCKIGER, *Fr.* 15, 342). Auch bei mehrstündigem Stehen, in der Kälte, einer mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein vermischten Lösung tritt eine Rothfärbung der Lösung ein (HAGER, *Fr.* 11, 201) und ähnlich wirken andere Oxydationsmittel (SCHÖNN, *Fr.* 9, 211). — Nach DRAGENDORFF (*Fr.* 18, 108) erzeugt der Zusatz einer kleinen Menge einer sehr verdünnten wässrigen Lösung von $K_2Cr_2O_7$ zu einer Lösung von Brucin in Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 9 Vol. H_2O) eine himbeerrothe Färbung, die bald rothorange und dann braunorange wird. Die Erscheinung dürfte auf der gleichen Ursache beruhen, wie die Reaktion mit HNO_3. — Die gelbe Lösung von (1 Thl.) Brucin in (25 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) wird auf Zusatz von Zinnchlorür violett (PELLETIER, CAVENTOU), ebenso auf Zusatz von $NH_4.SH$ (FRESENIUS) oder NaHS (COTTON, *Z.* 1869, 728). Mit überschüssigem NaHS entsteht eine grüne Färbung. Bleibt die mit überschüssigem Zinnchlorür versetzte Lösung einige Zeit stehen, so scheiden sich violette Krystalle ab, die sich nicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2 lösen und nur wenig in Alkohol. Sie lösen sich in Wasser und Salzsäure mit violetter, in Salpetersäure mit gelber, in Kalilauge mit grüngelber Farbe (RÖHRE, *B.* 11, 741). Dieselben Krystalle werden durch Versetzen der gelben, salpetersauren Brucinlösung mit überschüssiger, schwefliger Säure erhalten (LINDO, *J.* 1878, 912), während mit Schwefelammonium ziegelrothe, glänzende Nadeln entstehen. Diese lösen sich wenig in kaltem Wasser, leichter in Kalilauge mit intensiv blauer Farbe (RÖHRE). — Kocht man einige Minuten lang 5 cg Brucin mit 30 ccm Ueberchlorsäurelösung (spec. Gew. = 1,13—1,14), so färbt sich die Lösung intensiv roth und zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum (FRAUDE, *B.* 12, 1559). Strychnin wird langsamer angegriffen, zeigt aber eine ähnliche, schwächere Färbung.

Mikrochemischer Nachweis. Ein Gemisch aus 5 Tropfen Selensäure (spec. Gew. = 1,4) und 1—2 Tropfen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) wird durch Brucin hellroth gefärbt (LINDT, *Privatmitth.*).

Salze: REGNAULT, *A.* 26, 30. — Bc = $C_{23}H_{26}N_2O_4$. — Bc.HCl. Kleine Krystallbüschel; sehr leicht löslich in Wasser. — $Bc.HCl.HgCl_2$. Nadeln (HINTERBERGER, *A.* 82, 313). — $(Bc.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (LIEBIG, *A.* 26, 54). — Bc.HJ. Viereckige Blättchen oder sehr kurze Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol (PELLETIER, *A.* 22, 124). — Bc.HJ.J. Sehr dünne, lange, rothgelbe Nadeln oder rhombische Blätter. Schwer löslich in heifsem Weingeist (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 160). — $Bc.HJ.J_2$. Braunviolette, lange, prismatische Krystalle; schwer löslich in kaltem Alkohol (PELLETIER; REGNAULT, *A.* 29, 61; JÖRGENSEN; BAUER, *J.* 1874, 862). — $Bc.HNO_3 + 2H_2O$. Vierseitige Prismen. Schmilzt, unter totaler Zersetzung und starkem Anschwellen, bei 230° (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 765). — $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3.H_2S_6 + 6H_2O$. *B.* Beim Einleiten von H_2S in eine alkoholische Brucinlösung, unter Luftzutritt (E. SCHMIDT, *A.* 180, 296; *B.* 10, 1288). — Gelbe, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 125°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Scheidet mit koncentrirter Salzsäure H_2S_2 ab. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3.2H_2S_6$. *D.* Man leitet H_2S in eine 1procentige alkoholische Lösung von Brucin (SCHMIDT). — Rubinrothe Krystalle. Unlöslich. — $Bc_2.H_2S_2O_3 + 5H_2O$. Prismatische Nadeln, löslich in 105 Thln. kalten Wassers (HOW, *J.* 1855, 571). — $Bc_2.H_2SO_4 + 7H_2O$. Lange Nadeln. — $Bc_2.H_3PO_4 + xH_2O$. Kurze, dicke Prismen; ziemlich löslich in kaltem Wasser (ANDERSON, *A.* 66, 58).

Das Acetat kann, bei freiwilligem Verdunsten, in Krystallen erhalten werden (SHENSTONE, *Soc.* 39, 454). — 2-Methylbutansaures Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_5H_{10}O_2 + 3H_2O$. a. l-Salz. Monokline (FOCK, *B.* 29, 55) Prismen. Schmelzp.: 100°; schmilzt, wasserfrei, bei 88° (SCHÜTZ, MARCKWALD, *B.* 29, 57). Schwer löslich in kaltem Wasser. — b. d-Salz. Monokline Prismen. Schmelzp.: 95°: schmilzt, wasserfrei, bei 60—63° (SCHÜTZ, MARCKWALD). Leichter löslich in Wasser, als das l-Salz. — Saures dibrombernsteinsaures Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_4H_4Br_2O_4$ (LIEBERMANN, *B.* 26, 251). — Isorhamnonsaures Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_6H_{12}O_6$ (bei 100°). Glänzende Nadeln. Schmilzt gegen 167° (kor.) (E. FISCHER, HERBORN, *B.* 29, 1964). Sehr leicht löslich in Wasser. — Rechtsweinsaures Brucin $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2.C_4H_6O_6 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Durchsichtige Blättchen, verliert bei 100° $5H_2O$. Krystallisirt auch mit $8H_2O$ (PASTEUR, *J.* 1853, 420). — Ditartrat

$C_{23}H_{26}N_2O_4.C_4H_6O_6$. Körnig-krystallinische Fällung (P.). — Linksweinsaures Brucin $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2.C_4H_6O_6 + 14H_2O$. — Ditartrat $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_4H_6O_6 + 5H_2O$. Feine, seidenartige Nadeln (P.). — Brucinbrechweinstein $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_4H_5(SbO)O_6$. Kurze Krystalle (STENHOUSE, *A.* 129, 26). — l-Gulonsaures Brucin. Schmilzt bei 155—158° unter Zersetzung (E. FISCHER, FAY, *B.* 28, 1977). Löslich in ca. 50 Thln. heifsem, absol. Alkohol. — d-Idonsaures Brucin schmilzt, rasch erhitzt, bei 185—190° unter Gasentwickelung (E. FISCHER, FAY, *B.* 28, 1981). — l-Idonsaures Brucin. Prismen oder lange Blättchen (aus Holzgeist). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 185—190° (kor.) unter Zersetzung (E. FISCHER, FAY, *B.* 28, 1977). Löslich in ca. 200 Thln. kochendem Holzgeist. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. — d-Mannoheptonsaures Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_7H_{14}O_8 + 1$ oder $^1/_2H_2O$. Würfelähnliche Krystalle (aus Alkohol von 90%). Schmelzp.: 161° (HARTMANN, *A.* 272, 194). Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.HCN)_4.Fe(CN)_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln (BRANDIS, *A.* 66, 266). — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.HCN)_3.Co(CN)_3 + 10H_2O$ (LEE, *J.* 1871, 309). — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.HCN)_6.3Ni(CN)_2 + 10H_2O$ (LEE). — $C_{23}H_{26}N_2O_4.CNSH$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser (DOLLFUSS, *A.* 65, 219). — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.HSCN)_2.Pt(SCN)_4 + H_2O$. Dunkelrothgelber, krystallinischer Niederschlag (GUARESCHI, *Privatmitth.*) — Phenyl-$\alpha\beta$-dibrompropionsaures Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_9H_8Br_2O_2$. Schmelzp.: 88° (HIRSCH, *B.* 27, 887). Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol. — d-Phenyldibrombuttersaures Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_{10}H_{10}Br_2O_2$. Glänzende Stäbchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 120°, unter völliger Zersetzung (L. MEYER jr., STEIN, *B.* 27, 892). — Phtalsaures Brucin $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_2.C_8H_6O_4$ (HOWE, *Am.* 18, 396). Prismen. Schmelzpunkt: 228° (?).

Verbindung mit 1,3,5-Trinitrobenzol $C_{23}H_{26}N_2O_4 + C_6H_3(NO_2)_3$. Braunrothe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 198°, unter Zersetzung (ROMBURGH, *R.* 14, 66).

Alloxanbrucindisulfit $C_{23}H_{26}N_2O_4 + H_2SO_3 + C_4H_2N_2O_4 + 1^1/_2H_2O$. Glänzende Nadeln (PELLIZARI, *A.* 248, 150).

Methylbrucin. a. α-Derivat. Das Jodid $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3J$ entsteht leicht aus Brucin und CH_3J (STAHLSCHMIDT, *J.* 1859, 398). Es schmilzt, unter totaler Zersetzung und starkem Aufschwellen, bei 290° (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 772), bei 270° (HANSSEN, *B.* 17, 2267). Beim Kochen mit Kalilauge wird es zersetzt unter Bildung eines Harzes. — Die freie Base, aus dem Jodid mit Ag_2O abgeschieden, bildet feine Nadeln, die bei 250 bis 251° schmelzen und an der Luft rasch CO_2 anziehen (HANSSEN, *B.* 18, 779). Das Sulfat ist nicht giftig. — $C_{23}H_{26}(CH_3)N_2O_4.Cl + 5H_2O$. Kleine Krystalle. — $(C_{24}H_{29}N_2O_4Cl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag; krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in Nadeln. — $C_{24}H_{29}N_2O_4Cl.AuCl_3$. Orangegelber Niederschlag, schwer löslich in Wasser. — $C_{24}H_{29}N_2O_4Br + 2^1/_2H_2O$. Kleine Prismen. — $C_{24}H_{29}N_2O_4J + 8H_2O$. Glänzende Blättchen. — $C_{24}H_{29}N_2O_4J.J_2$. Braune, diamantglänzende Tafeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 162). — $C_{24}H_{29}N_2O_4J.J_4$. Dunkelbraune, glänzende, rektanguläre Prismen (JÖRGENSEN). — $(C_{24}H_{29}N_2O_4)_2.SO_4 + 8H_2O$. Strahlige Krystallmasse. — $C_{24}H_{29}N_2O_4.HSO_4 + 2H_2O$. Undeutliche Krystalle.

b. β-Derivat $C_{23}H_{26}N_2O_4.CH_3J$. *B.* Bei längerem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von Brucinhydrojodid mit (1 Mol.) CH_3J und Alkohol (LIPPMANN, *M.* 15, 116). — Dünne Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 260°, unter Aufbrausen. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Aethylbrucin. Das Jodür $C_{23}H_{26}N_2O_4.C_2H_5J + ^1/_2H_2O$ entsteht aus Brucin und C_2H_5J (GUNNING, *J.* 1856, 546). Es bildet kleine Krystalle, die sich leicht in heifsem Alkohol lösen, aber schwer in kochendem Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 164). Wird von Kali nicht zerlegt. Mit Ag_2O entsteht das stark alkalische, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Aethylbrucin. Es giebt mit HNO_3 dieselbe Färbung wie Brucin. — $[C_{23}H_{26}(C_2H_5)N_2O_4.Cl]_2.PtCl_4$. Sehr dünne, in Halbkugeln gruppirte, seideglänzende Nadeln (aus kochendem Wasser) (J.). — $C_{23}H_{26}(C_2H_5)N_2O_4J.J_2$. Kupferfarbene, undeutliche Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heifsem Weingeist (JÖRGENSEN); — $C_{23}H_{26}(C_2H_5)N_2O_4J.J_4 + 2H_2O$. Dunkelgrüne, metallglänzende, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 106—108°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Oxyäthylbrucin $C_{25}H_{30}N_2O_5 = C_{23}H_{25}N_2O_4.CH_2.CH_2.OH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Brucin und Chloräthylalkohol (MEULENHOFF, *R.* 14, 228). — $C_{25}H_{30}N_2O_5.HCl$. Säulen. Schmelzp.: 182—185°. Löslich in 7,9 Thln. Wasser bei 17°; in 129 Thln. Alkohol (von 96%); in jedem Verhältniss in kochendem Wasser. Sehr schwer löslich in $CHCl_3$; unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol. In wässriger Lösung ist $[\alpha]_D = -4^\circ 30'$. — $(C_{25}H_{30}N_2O_5.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag. — $C_{25}H_{30}N_2O_5.HBr$. Täfelchen. — $C_{25}H_{30}N_2O_5.HJ$. — $C_{25}H_{30}N_2O_5.HNO_3$. — $(C_{25}H_{30}N_2O_5)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. — $(C_{25}H_{30}N_2O_5)_2.H_2Cr_2O_7 + H_2O$. Goldgelber Niederschlag. — $C_{25}H_{30}N_2O_5.HCN$. Täfelchen, erhalten durch Fällung. — $C_{25}H_{30}N_2O_5.CNSH + H_2O$. Perlmutterglänzende Täfelchen.

Isoamylbrucin. Das Chlorid $C_{23}H_{26}(C_5H_{11})N_2O_4.Cl + H_2O$ entsteht aus Brucin, Isoamylchlorid und Alkohol bei 100° (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 167). Es löst sich sehr leicht in heifsem Alkohol und krystallisirt daraus in Schuppen. Das freie Isoamylbrucin ist stark alkalisch und giebt mit HNO_3 eine rothe Färbung. — $(C_{28}H_{37}N_2O_4Cl)_2.PtCl_4$. Kleine Krystalle (aus heifsem Wasser). — $C_{28}H_{37}N_2O_4J.J_2$. Braune, glänzende Blättchen. — $C_{28}H_{37}N_2O_4J.J_5$. Bläulichgrüne, metallglänzende Nadeln.

Allylbrucinjodid $C_{23}H_{26}(C_3H_5)N_2O_4.J + H_2O$. Glänzende Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 171). — $(C_{26}H_{31}N_2O_4.Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). — $C_{26}H_{31}N_2O_4J.J_2$. Braune, glänzende Blätter. — $C_{26}H_{31}N_2O_4J.J_4 + H_2O$. Goldgrüne, vierseitige Prismen.

Brucin und Aethylenbromid (SCHAD, *A.* 118, 207). **Brucinbromäthyliumbromid** $C_{23}H_{26}(C_2H_4.Br)N_2O_4.Br + 3H_2O$ entsteht aus Brucin und Aethylenbromid bei 100° und krystallisirt (aus heifsem Wasser) in perlmutterglänzenden Blättchen. Löst sich bei 19° in 159 Thln. Wasser, in 357 Thln. absol. Alkohol, in 435 Thln. Alkohol (von 95%), in 3125 Thln. $CHCl_3$ (MEULENHOFF, *R.* 14, 230). In jedem Verhältniss löslich in kochendem Wasser. Unlöslich in Aether, CS_2 und Benzol. $[\alpha]_D = +24°$ 19'. Tauscht gegen Silbersalze nur ein Bromatom aus, beim Kochen mit Wasser und Ag_2O werden aber beide Bromatome eliminirt. — $[C_{23}H_{26}(C_2H_4.Br)N_2O_4.Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — $C_{25}H_{30}N_2O_4Cl.AuCl_3$. Gelber, unbeständiger Niederschlag. — $(C_{23}H_{24}N_2O_4.C_2H_4Br).Cl$. Säulen (MEULENHOFF). — $(C_{23}H_{26}N_2O_4.C_2H_4.Br_2).Br_2$. Goldgelbe Krystalle (MEULENHOFF, *R.* 14, 231). — $C_{25}H_{30}N_2O_4Br.J$. Niederschlag. — $(C_{25}H_{30}N_2O_4Br)_2.Cr_2O_7 + H_2O$. — $(C_{25}H_{30}N_2O_4Br)_2.CrO_4 + 2H_2O$. Gelbe Täfelchen. — $C_{25}H_{30}N_2O_4Br.CNS + H_2O$. Niederschlag.

Vinylbrucin $C_{23}H_{26}(C_2H_3)N_2O_4.OH$. *B.* Beim Kochen von Brucinbromäthyliumbromid mit Wasser und Silberoxyd (SCHAD). — Undeutlich krystallinischer Firniss. Reagirt stark alkalisch. — $C_{25}H_{29}N_2O_4.Cl$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol (MEULENHOFF). — $(C_{25}H_{29}N_2O_4.Cl)_2.PtCl_4$. Hellcitronengelber Niederschlag. — $C_{25}H_{29}N_2O_4.HSO_4 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle.

Dichlorbrucin $C_{23}H_{24}Cl_2N_2O_4$. Tiefrothes Pulver (BECKURTS, *B.* 23 [2] 496).

Brombrucin $C_{23}H_{25}BrN_2O_4$. *D.* Durch Versetzen einer Lösung von Brucinsulfat in wässrigem Alkohol mit Brom (LAURENT, *J.* 1847/48, 629). — Kleine, bräunliche Nadeln. Röthet sich nicht mit Salpetersäure.

Tribrombrucin $C_{23}H_{23}Br_3N_2O_4$. *B.* Aus Brucinhydrobromid und Bromwasser (BECKURTS, *B.* 18, 1238; 23 [2] 496). — Gelber Niederschlag. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in Brucinhydrobromid und Dibrombrucin $C_{23}H_{24}Br_2N_2O_4$ (rothbraunes Pulver).

Nitrobrucin $C_{23}H_{25}N_3O_6 + 4H_2O = C_{23}H_{25}(NO_2)N_2O_4 + 4H_2O$. *B.* Beim Eintröpfeln von konc. HNO_3 in eine kochende Lösung von 1 Thl. Brucinmethyljodid in 8—10 Thln. absolutem Alkohol (HANSSEN, *B.* 19, 521). Man lässt 24 Stunden lang stehen, reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus salpetersäurehaltigem Alkohol und zerlegt sie dann durch Soda. — Grofse, rubinrothe, trimetrische Krystalle (aus Wasser). Verkohlt bei 240°. — $(C_{23}H_{25}N_3O_6.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, gelbe Nadeln. — $C_{23}H_{25}N_3O_6.HNO_3$. Feine, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether.

Dinitrobrucin $C_{23}H_{24}N_4O_8 = C_{23}H_{24}(NO_2)_2N_2O_4$. *D.* Durch Eintröpfeln von koncentrirter Salpetersäure in eine kochende Lösung von Brucin in absolutem Alkohol (CLAUS, RÖHRE, *B.* 14, 766). — Zinnoberrothes, sammetglänzendes, amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Säuren, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Basen sehr leicht verändert. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salpetersäure, in Kakothelin, CO_2, Oxalsäure und Methylnitrit. Auch mit Vitriolöl entsteht Kakothelin. — $(C_{23}H_{24}N_4O_8.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

Aminobrucin $C_{23}H_{27}N_3O_4 = C_{23}H_{25}(NH_2)N_2O_4$. *B.* Beim Behandeln von Nitrobrucin mit Sn und HCl (HANSSEN, *B.* 19, 523). — Eisenchlorid erzeugt eine grüne, dann braune Färbung. Eine sehr verdünnte Lösung von $K_2Cr_2O_7$ erzeugt eine rasch verschwindende, blauviolette Färbung. — $C_{23}H_{27}N_3O_4.3HCl$. Prismen. Verkohlt bei 250—251°.

Kakothelin $C_{21}H_{22}N_4O_9 + H_2O = C_{21}H_{22}(NO_2)_2N_2O_5 + H_2O$. *B.* Beim Erwärmen von wasserfreiem Brucin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (STRECKER, *A.* 91, 76; vgl. LAURENT, *J.* 1847/48, 631; ROSENGARTEN, *A.* 65, 111). — Orangegelbe Blättchen (aus wässriger Salzsäure). Leicht löslich in Alkalien und Barytwasser. Verbindet sich mit Säuren und Basen; die Verbindungen mit Säuren werden schon durch Wasser zersetzt. Wird von CrO_3 (und H_2SO_4) in die Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4$ umgewandelt. Beim Kochen mit Bromwasser entsteht die Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O_7$ (s. u.). Liefert, mit salzsaurer Zinnchlorürlösung,

die Verbindung $C_{21}H_{25}N_3O_5$ (s. u.). — $(C_{21}H_{22}N_4O_9)_2.BaO + 7H_2O$. Braunes, amorphes Pulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $(C_{21}H_{22}N_4O_9.HCl)_2.PtCl_4$. Voluminöse, gelbe Nadeln.

Säure $C_{16}H_{18}N_2O_4 + 2H_2O$. *B.* Beim Behandeln von Brucin, Kakothelin oder der Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O_7$ (s. u.) mit CrO_3 und verdünnter H_2SO_4 (HANSSEN, *B.* 17, 2849; 18, 777; 20, 453). Entsteht auch bei der Oxydation von Strychnin mit CrO_3 und Schwefelsäure (HANSSEN, *B.* 18, 1917; LÖBISCH, SCHOOP, *M.* 7, 615). — Glänzende Krystalle (aus Wasser). Wird bei 105° wasserfrei und schmilzt dann bei 263—264° unter Abgabe von CO_2. Verbindet sich nicht mit Basen. — $(C_{16}H_{18}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Verbindung $C_{21}H_{25}N_3O_5$. *B.* Beim Erhitzen von Kakothelin mit Sn und verdünnter HCl (HANSSEN, *B.* 20, 453). Man zerlegt das auskrystallisirte Zinndoppelsalz durch H_2S, dampft ein, überschichtet die Lösung mit Aether und fällt durch Soda. — Nadeln, die nach einigen Tagen blauschwarz werden. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 231—232°. Unlöslich in Wasser und Alkohol; löst sich in Natronlauge mit rothgelber Farbe. — $C_{21}H_{25}N_3O_5.2HCl$ (bei 150°). Grofse, glänzende Krystalle.

Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O_7$. *B.* Beim Kochen von, in salzsäurehaltigem Wasser vertheiltem, Kakothelin mit Bromwasser (HANSSEN, *B.* 29, 456). Man verdunstet die Lösung auf die Hälfte und erwärmt die ausgeschiedenen Krystalle mit salzsaurem $SnCl_2$. Man lässt erkalten, reinigt die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Wasser und zerlegt sie dann durch H_2S. Aus der Lösung wird die Salzsäure durch Ag_2O und das überschüssige Silberoxyd durch H_2S entfernt. — Kleine Prismen oder sehr feine Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird von CrO_3 (und H_2SO_4) in die Verbindung $C_{16}H_{18}N_2O_4$ übergeführt. — $Ag.C_{19}H_{23}N_2O_7$. Seideglänzende, sehr feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{19}H_{24}N_2O_7.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Methylderivate. Beim Erhitzen der Verbindung $C_{19}H_{24}N_2O_7$ mit Natriummethylat und CH_3J entstehen die Verbindungen $C_{19}H_{23}(CH_3)N_2O_7.CH_3J$ und $C_{19}H_{22}(CH_3)_2N_2O_7.CH_3J$ (HANSSEN, *B.* 20, 458). — $[C_{19}H_{23}(CH_3)N_2O_7.CH_3Cl]_2.PtCl_4$. Nadeln. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. — $[C_{19}H_{22}(CH_3)_2.N_2O_7.CH_3Cl]_2.PtCl_4$. Goldglänzende Schuppen. Ungemein löslich in heifsem Wasser.

92. Taxin $C_{37}H_{52}NO_{10}$ (?). *V.* In den Samen und Blättern von Taxus baccata *L.* (LUCAS, *J.* 1856, 550; vgl. HARST, *R.* 3, 279). — *D.* Die Pflanzentheile werden mit Aether ausgezogen, die Aetherlösung mit säurehaltigem Wasser geschüttelt und die saure Flüssigkeit mit NH_3 gefällt (MARMÉ, *Bl.* 26, 417). — Krystallinisch. Schmelzp.: 82° (HILGER, BRANDE, *B.* 23, 465). Kaum löslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol; unlöslich in Ligroïn. Vitriolöl wird durch Taxin intensiv purpurviolett gefärbt. — $C_{37}H_{52}NO_{10}.HCl$. Krystallinisch (A., BR.). — $(C_{37}H_{52}NO_{10}.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag; mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). — $C_{37}H_{52}NO_{10}.HCl.AuCl_3$. Niederschlag. — $(C_{37}H_{52}NO_{10})_2.H_2SO_4$.

Jodäthylat $C_{37}H_{52}NO_{10}.C_2H_5J$. Krystallinisch (HILGER, BRANDE).

93. Thalictrin. *V.* In Thalictrum macrocarpum (DOASSANS, *Bl.* 34, 85). — Krystalle. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; unlöslich in Wasser. Wirkt wie Akonitin, aber viel weniger giftig.

94. Alkaloïde der **Veratrumarten.**

a. Alkaloïde im Sabadillsamen (von Schoenocaulon officinale *Asa Gray*) (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 338).

1. Cevadin $C_{32}H_{49}NO_9$. (Ist das bisher Veratrin genannte Alkaloïd von MERCK, *A.* 95, 200; SCHMIDT, KÖPPEN, *A.* 185, 224; WEIGELIN, *Chem. Centralbl.* 1872, 229). — *D.* 100 Thle. Sabadillsamen werden mit 1 Thl. Weinsäure und Alkohol ausgekocht, der alkoholische Auszug koncentrirt, durch Zusatz von Wasser von einem Harz befreit und dann mit Soda und Aether behandelt. Die Aetherlösung wird mit wässriger Weinsäure geschüttelt und die saure Flüssigkeit wieder mit Soda und Aether behandelt. Man vermischt nun die Aetherlösung mit Ligroïn und lässt das Gemisch an der Luft verdunsten. Hierbei scheidet sich erst ein Syrup ab und dann Krystalle von Cevadin, welche man absaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Der Syrup besteht wesentlich aus Veratrin und Cevadillin (WRIGHT, LUFF). Ausbeute aus 10 kg Samen: 60—70 g Alkaloïde, aus denen 8—9 g reines Cevadin, 5—6 g Veratrin und 2—3 g rohes Cevadillin isolirt werden konnten. Darstellung nach BOSETTI: *J.* 1883, 1351. — Nadeln oder kompakte Krystalle (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 205°. Scheidet sich, aus ätherischer Lösung, firnissartig ab. Die

Krystalle verwittern rasch an der Luft und werden undurchsichtig. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Inaktiv (BRIGNET, *J.* 1851, 49). Löst sich in warmer, koncentrirter Salzsäure mit tiefdunkelvioletter Farbe, die beim Kochen intensiv roth wird (TRAPP, *J.* 1862, 376). Dabei entsteht Tiglinsäure. Bei der Destillation für sich oder mit Kalk entstehen Tiglinsäure, β'-Pikolin, wenig β-Pipekolin und Isobutylen. Wird von verd. Salpetersäure vollständig verbrannt. $KMnO_4$ erzeugt Essigsäure und Oxalsäure; CrO_3 oxydirt zu Acetaldehyd und CO_2. Färbt sich, beim Uebergiefsen mit Vitriolöl, gelb und dann karminroth (s. Veratrin). Zerreibt man Cevadin mit der 2—4fachen Menge Zucker und setzt einige Tropfen Vitriolöl hinzu, so erscheint nach einiger Zeit, infolge von Wasseranziehung, eine dunkelgrüne und dann tiefblaue Färbung (charakteristisch) (WEPPEN, *Fr.* 13, 454). Nach BOSETTI (*J.* 1883, 1351) wird Cevadin, durch alkoholische Barytlösung, in Tiglinsäure (?) und Cevin (Cevidin) $C_{27}H_{45}NO_9$ gespalten. Ebenso wirken Alkalien oder NH_3. Nimmt direkt 4 Atome Brom auf. Reagirt alkalisch; die Salze sind meist amorph. — Sehr giftig: kleine Mengen wirken äufserst brechenerregend. Die kleinste Menge in die Nase gebracht, bewirkt heftiges Niesen.

Salze: MERCK; SCHMIDT, KÖPPEN. — $C_{32}H_{49}NO_9.HCl$. — $C_{32}H_{49}NO_9.HCl.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 172° (AHRENS, *B.* 23, 2701). Ziemlich löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol. Zersetzt sich theilweise beim Waschen mit Wasser. — $(C_{32}H_{49}NO_9.HCl)_2.PtCl_4$. Amorpher, gelber Niederschlag; sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_{32}H_{49}NO_9.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ (BOSETTI). Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 182° (AHRENS). — $C_{32}H_{49}NO_9.HJ.J_2$. Amorph, rothbraun. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Benzol (BAUER, *J.* 1874, 861). — $(C_{32}H_{49}NO_9)_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Amorph. — Pikrat $C_{32}H_{49}NO_9.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Krystalle (AHRENS).

Dibromid $C_{32}H_{49}NO_9.Br_2$. *B.* Aus dem Tetrabromid (s. u.) und verd. wässrigem Kali (AHRENS, *B.* 23, 2702). — Hellgelb. Amorph.

Tetrabromid $C_{32}H_{49}NO_9.Br_4$. Gelbes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Benzol (AHRENS, *B.* 23, 2701).

Benzoylcevadin $C_{39}H_{53}NO_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O = C_{32}H_{48}(C_7H_5O)NO_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *D.* Aus Cevadin und Benzoësäureanhydrid bei 100° (WRIGHT, LUFF). — Braune, körnige Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 170—180°. — $C_{39}H_{53}NO_{10}.HCl.AuCl_3$.

Cevin $C_{27}H_{43}NO_8$. *B.* Entsteht, neben Tiglinsäure (?), beim Kochen von Cevadin mit alkoholischem Natron (WRIGHT, LUFF). $C_{32}H_{49}NO_9 + H_2O = C_5H_8O_2 + C_{27}H_{43}NO_8$. — Amberfarbener Firniss. Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Alkohol und Fuselöl, wenig in Aether. — Die Salze sind amorph. — $C_{27}H_{43}NO_8.HJ.HgJ_2$ (bei 100°). Niederschlag.

2. **Veratrin** $C_{37}H_{53}NO_{11}$. *D.* Der bei der Darstellung von Cevadin erhaltene Syrup hinterlässt, beim Behandeln mit Aether, Cevadillin, während Veratrin in Lösung geht. Man reinigt dasselbe durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit NH_3, Uebergiefsen des Niederschlages mit verdünnter Salpetersäure, Zerlegen des unlöslichen Nitrates mit Soda und Ausschütteln mit Aether (WRIGHT, LUFF; vgl. COUERBE, *A.* 9, 108). — Firniss. Schmelzp.: 180°. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Natron, in Veratrinsäure und Verin. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, die ebenso wie beim Cevadin, tiefroth wird; nur fluorescirt die Lösung nicht dunkelgrün, wie bei Cevadin. Liefert krystallisirte Salze. Das salzsaure Salz bildet undeutliche Krystalle; das Nitrat ist fast unlöslich in siedendem Wasser. — $C_{37}H_{53}NO_{11}.HCl.AuCl_3$. Gelber, gelatinöser Niederschlag, der hornartig eintrocknet. — $C_{37}H_{53}NO_{11}.H_2SO_4 + 10H_2O$ (?). Sehr feine Nadeln, die beim Trocknen eine hornartige Masse bildet.

Verin $C_{28}H_{45}NO_8$. *B.* Entsteht, neben Veratrinsäure, beim Kochen von Veratrin mit alkoholischem Natron (WRIGHT, LUFF). $C_{37}H_{53}NO_{11} + H_2O = C_7H_4(CH_3)_2O_4 + C_{28}H_{45}NO_8$. — Amberfarbener Firniss. Erweicht bei 95°, wird dann zähe und bei 130° völlig flüssig. Gleicht ganz dem Cevin. Bildet amorphe Salze.

Nach BOSETTI (*J.* 1883, 1351) ist Veratrin isomer mit Cevadin, und zerfällt durch alkoholische Barytlösung in Veratrumsäure und Verin (Veratroïn) $C_{55}H_{92}N_2O_{16}$. Durch kurzes Erhitzen mit Wasser auf 100° geht Veratrin zunächst in veratrumsaures Verin $C_{55}H_{92}N_2O_{16}.C_9H_{10}O_4 + 2H_2O$ über, das bei 130° wasserfrei wird und bei 165—170° schmilzt. Veratrin schmilzt bei 150—155°. Löslich in 34 Thln. Wasser bei 15°; schwer löslich in Aether.

Verin (Veratroïn) $C_{55}H_{92}N_2O_{16}$ ist ein Pulver, das bei 143—148° schmilzt, sich schwer in Wasser, aber leicht in CS_2, Aether u. s. w. löst.

3. **Cevadillin** $C_{34}H_{53}NO_8$. *D.* Das unlöslich abgeschiedene Cevadillin (s. Darstellung von Cevadin) wird in Weinsäure gelöst, die Lösung mit Soda gefällt und mit Aether geschüttelt, wobei das Cevadillin zurückbleibt (WRIGHT, LUFF). — Firniss. Fast unlöslich in Aether, wenig löslich in kochendem Benzol, leicht in Fuselöl. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Natron, Tiglinsäure(?). — Die Salze $C_{34}H_{53}NO_8.HCl.AuCl_3$ und $C_{34}H_{53}NO_8.HJ.HgJ_2$ sind gelatinöse Niederschläge.

4. **Sabadin** $C_{29}H_{51}NO_8$. *V.* Im Sabadillasamen (MERCK, *Privatmitth.*). — Nadeln (aus Aether). Schmilzt bei 238—240°, unter Zersetzung. Ist, frisch gefällt, mäſsig leicht löslich in Aether: krystallisirtes Sabadin löst sich aber schwer in Aether. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Ligroïn. — $C_{29}H_{51}NO_8.HCl + 2H_2O$. Nadeln. Schmilzt bei 282—284°, unter Zersetzung. — $C_{29}H_{51}NO_8.HCl.AuCl_3$. Feine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{29}H_{51}NO_8.HNO_3$. Kleine Nadeln. Schmilzt bei 308°, unter Zersetzung. Löst sich bei 13° in 131 Thln. und in 50 Thln. kochenden Wassers.

5. **Sabadinin** $C_{27}H_{45}NO_8$ (?). *V.* Im Sabadillasamen (MERCK, *Privatmitth.*). — Lange, haarfeine Nadeln (aus Aether). Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Aether und in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol. — $C_{27}H_{45}NO_8.HCl$. — $C_{27}H_{45}NO_8.HCl.AuCl_3$. Glänzende, gelbe Blättchen. — $C_{27}H_{45}NO_8.H_2SO_4 + 3H_2O$. Nadeln. Löst sich bei 12° in 38,5 Thln. und bei 100° in 16,5 Thln. Wasser.

b. **Alkaloïde in den Wurzeln von Veratrum album** (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 35, 405). Die Wurzeln enthalten wesentlich Jervin (vgl. SIMON, *A.* 24, 214), neben drei anderen Basen, die sämmtlich kein Niesen bewirken. Daneben halten sie noch eine kleine Menge eines Niesen bewirkenden Alkaloïds (Cevadin?).

1. **Jervin** $C_{26}H_{37}NO_3 + 2H_2O$. *D.* Die getrockneten Wurzeln werden mit (½ %) Weinsäure und Alkohol ausgezogen, wobei der alkoholische Auszug immer wieder auf frische Wurzeln gegossen wird, um eine möglichst koncentrirte Lösung zu erzielen. Dann wird der Auszug abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt und die filtrirte Lösung mit Natron und Aether behandelt, wobei Pseudojervin ungelöst zurückbleibt. Die Aetherlösung schüttelt man mit Weinsäure und behandelt die saure Flüssigkeit mit Natron und wenig Aether, wodurch Veratralbin, gemengt mit Jervin, etwas Pseudojervin und Rubijervin, unlöslich abgeschieden wird. Aus der Aetherlösung krystallisirt nun, bei freiwilligem Verdunsten, Jervin, gemengt mit Rubijervin. Dasselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure digerirt und das unlösliche Sulfat durch Soda zerlegt. Im Filtrat von Jervinsulfat befindet sich Rubijervin. — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 231—237°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (WILL, *A.* 35, 116). Sehr schwer löslich in Aether; löst sich, bei Gegenwart von den anderen, amorphen Basen, sehr viel leichter in Aether. Löst sich in kaltem Vitriolöl mit gelber Farbe; durch Wasseranziehung geht die Färbung in braun, olivengrün und smaragdgrün über. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. — Die Salze (mit HCl, HNO_3, H_2SO_4) sind sehr schwer löslich, selbst in kochendem Wasser. — $(C_{26}H_{37}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, flockiger Niederschlag (WILL). — $C_{26}H_{37}NO_3.HCl.AuCl_3$. Krystallinischer Niederschlag.

2. **Rubijervin** $C_{26}H_{43}NO_2$. *D.* Das Filtrat vom Jervinsulfat wird mit Soda gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzp.: 236° (kor.). Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe; die Lösung wird durch Wasseranziehung bräunlich-blutroth und zuletzt purpurbraun. Das salzsaure und schwefelsaure Salz krystallisiren und lösen sich leicht in Wasser. — $C_{26}H_{43}NO_2.HCl.AuCl_3$. Gelber, undeutlich krystallinischer, unlöslicher Niederschlag.

3. **Pseudojervin** $C_{29}H_{43}NO_7$. *D.* Siehe Jervin. Das ausgeschiedene Pseudojervin wird durch Auflösen in warmer, stark verdünnter Schwefelsäure von einem Gehalte an Jervin befreit, dann durch Soda in Freiheit gesetzt, an HCl gebunden und das schwer lösliche salzsaure Salz durch Soda zerlegt. — Krystalle, sehr ähnlich dem Jervin. Schmilzt bei 299° (W., L.), 300—307° (SALZBERGER, *B.* 23 [2] 699), unter Bräunung. Sehr schwer löslich in Aether. Giebt mit H_2SO_4 dieselbe Färbung wie Jervin. Bleibt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, unverändert. — Das salzsaure Salz $C_{29}H_{43}NO_7.HCl + 2H_2O$ krystallisirt; ist wenig löslich selbst in heiſsem Wasser, leichter in schwach salzsäurehaltigem. — Das Sulfat krystallisirt; löst sich wenig in kaltem, leicht in heiſsem Wasser. — $C_{29}H_{43}NO_7.HCl.AuCl_3$.

4. **Veratralbin** $C_{28}H_{43}NO_5$ (?). *D.* Das rohe Veratralbin (s. Darstellung von Jervin) wird mit warmer, verdünnter Schwefelsäure behandelt, nach dem Erkalten das Jervinsulfat abfiltrirt, das Filtrat mit Natron gefällt und der Niederschlag in heiſsem Alkohol gelöst. Beim Stehen der Lösung scheidet sich etwas Pseudojervin aus, gelöst bleibt

Veratralbin. — Firnissartig. Giebt mit Vitriolöl dieselbe Färbung und stark grün fluorescirende Lösung wie Cevadin. Bleibt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, unverändert. Die Salze sind amorph.

Salzberger (*B.* 23 [2] 698) isolirte aus Veratrum album aufserdem: **Protoveratrin** $C_{32}H_{51}NO_{11}$ (Tafeln [aus Alkohol]; Schmelzp.: 245—250°); — **Protoveratridin** $C_{26}H_{45}NO_8$ (Plättchen; Schmelzp.: 265°).

c. **Alkaloïde in den Wurzeln von Veratrum viride.** Die Wurzeln enthalten Jervin, Pseudojervin, Cevadin, sehr wenig Rubijervin und nur Spuren von Veratrin und Veratralbin (Wright, *Soc.* 35, 421).

95. Vernin $C_{16}H_{20}N_8O_8 + 3H_2O$. *V.* In jungen Pflanzen der Futterwicke (Vicia sativa), des Rothklees (Trifolium pratense), in den Cotyledonen der Kurbiskeimlinge, im Mutterkorn (Schulze, Bosshard, *H.* 10, 80). Im Blüthenstaube von Corylus avellana und von Pinus sylvestris (Schulze, Planta, *H.* 10, 326). In kleiner Menge im Runkelrübensafte (Lippmann, *B.* 29, 2653). — *D.* Die jungen Wicken- oder Kleepflanzen werden getrocknet, zerrieben, dann mit heifsem Wasser ausgezogen, der wässrige Ausz. mit (schwach überschüssigem) Bleiessig und dann mit Quecksilberoxydnitrat gefällt. Den Quecksilberniederschlag vertheilt man in Wasser, behandelt ihn mit H_2S und verdunstet die quecksilberfreie, mit NH_3 neutralisirte Lösung. Die ausgeschiedene feste Masse wäscht man mit kaltem Wasser und schlemmt sie dann, wobei Asparagin zurückbleibt. Die abgegossene feste Masse krystallisirt man wiederholt aus heifsem Wasser um und filtrirt jedes Mal rasch ab, damit das Asparagin in Lösung bleibt. — Feine, glänzende, mikroskopische Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in verdünntem NH_3 und in verdünnten Mineralsäuren. Liefert, beim Kochen mit HCl, Guanin. — $Ag_2.C_{16}H_{18}N_8O_8$. Wird, beim Fällen einer koncentrirten, wässrigen Verninlösung mit $AgNO_3$, als gallertartiger, durchsichtiger Niederschlag erhalten. Löslich in Ammoniak.

96. Vicin $C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$. *V.* In den Wickensamen (von Vicia sativa) zu 0,3 % (Ritthausen, *J. pr.* [2] 24, 202); in den Samen von Vicia Faba und V. Faba minor (Ritthausen, *J. pr.* [2] 29, 359). In kleiner Menge im Runkelrübensafte (Lippmann, *B.* 29, 2653). — *D.* Man lässt Wickenpulver 12 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure (20 g H_2SO_4 auf 1 l H_2O) stehen, versetzt dann die abgezogene Lösung mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion, verdampft die filtrirte Flüssigkeit und kocht den Rückstand mit Alkohol (von 85 %) aus. — Oder: Man erschöpft Wickenpulver mit verdünnter Salzsäure, neutralisirt mit Kalk und fällt mit $HgCl_2$ und Kalk, so lange noch ein weifser Niederschlag erfolgt. Diesen zersetzt man, nach Zusatz von etwas Baryt, heifs mit H_2S, entfernt den gelösten Baryt durch CO_2 und dampft ein. Das auskrystallisirte Vicin wird aus heifsem Wasser oder Alkohol (von 80—85 %) wiederholt umkrystallisirt. — Fächerartige Büschel feiner Nadeln. Verliert erst bei 120° $2H_2O$. 1 Thl. löst sich bei 22,5° in 108 Thln. Wasser; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (von 25 %), fast unlöslich in absolutem Alkohol, selbst bei Siedehitze. Leicht löslich in verdünnter Kalilauge, Kalk- oder Barytwasser, weniger in NH_3. Bleibt beim Kochen mit Baryt unverändert. Beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) entsteht Divicin, mit Kalilauge vom spec. Gew. = 1,27 wird aber ein anderer Körper gebildet und gleichzeitig nur wenig NH_3. Beim Schmelzen mit Kali erhält man einen krystallisirten Körper und viel KCN. Vicin löst sich leicht in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure; kocht man die Lösung, so entstehen Divicin, NH_3 und Zuckerarten (Glykose, Galaktose?) (R., *B.* 29, 2108). In Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) quillt Vicin kleisterartig auf; beim Erwärmen tritt Lösung ein, und nach dem Verdampfen hinterbleibt ein Rückstand, dessen Ränder tief violett gefärbt sind. Verbindet sich mit Säuren. Giebt mit HgO eine in Wasser unlösliche Verbindung. — $(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21})_4.11HCl$. Wird aus der Lösung von Vicin in überschüssiger Salzsäure, durch Alkohol, in feinen Nadeln gefällt. — $(C_{28}H_{51}N_{11}O_{21})_3.4H_2SO_4$. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, vollständig ausgefällt als feinstrahligkrystallinische Masse.

Divicin $C_{31}H_{50}N_{30}O_{16}$. *B.* Beim Kochen von Vicin mit verdünnter Kalilauge oder besser mit verdünnter Schwefelsäure (Ritthausen, *J. pr.* [2] 24, 212). — *D.* Man erwärmt eine Lösung von Vicin in verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 5 Thle. H_2O) ½ Stunde im Wasserbade und kühlt dann unter 0° ab. Es scheidet sich Divicinsulfat ab, das man mit der berechneten Menge Kali zerlegt. Das freie Divicin wird aus Wasser umkrystallisirt. — Flache Prismen, die sich an der Luft bald röthlich oder bräunlichgelb färben. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Verdampfen. Reducirt sofort Silberlösung. Versetzt man die Lösung mit sehr wenig Eisenchlorid und dann mit viel NH_3, so entsteht

eine tiefblaue Lösung. Barytwasser erzeugt keine Färbung. Unzersetzt löslich in kalter Kalilauge (spec. Gew. = 1,1); beim Kochen entweicht NH_3. Beim Schmelzen mit Kali werden NH_3 und KCN gebildet. — $C_{31}H_{50}N_{30}O_{16}.8HNO_3$. Wetzsteinförmige Krystalle; sehr schwer löslich in Wasser (charakteristisch). Dem beim Kochen von Vicin mit verdünnter H_2SO_4 direkt erhaltenen Divicinsulfat (?) [giebt R. die Formel $(C_{22}H_{38}N_{20}O_9)_2(SO_4)_4$. Dasselbe bildet prismatische Krystalle und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser; die Lösung zersetzt sich beim Abdampfen. Gegen $AgNO_3$ und Eisenchlorid verhält sich das Sulfat wie das freie Divicin, aber mit überschüssigem Barytwasser giebt es einen violettblauen, beim Kochen sich entfärbenden Niederschlag. Das aus dem Sulfat abgeschiedene „Divicin" ist daher offenbar bereits ein Zersetzungsprodukt der im Sulfat enthaltenen Base.

Convicin $C_{10}H_{15}N_3O_7 + H_2O$. *V.* Findet sich in kleinen Mengen in den Wickensamen und scheidet sich aus den syrupartigen Mutterlaugen von der Darstellung des Vicins aus (Ritthausen, *J. pr.* [2] 24, 218; *B.* 29, 896). Ist demselben Vicin beigemengt, so behandelt man es mit verdünnter H_2SO_4, wobei sich nur das Vicin leicht und schnell löst. — Sehr dünne, glänzende, rhombische Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in Alkohol. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) unverändert. Beim Schmelzen mit Kali wird NH_3, aber kein KCN gebildet. Unlöslich in kalter, verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 entsteht Alloxantin. Wird, nach dem Eindampfen mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4), durch NH_3 purpurroth gefärbt. Die wässrige Lösung wird durch Quecksilberoxydnitrat völlig ausgefällt; der Niederschlag ist weifs und flockig.

Convicin aus Saubohnen (Vicia Faba minor) $C_{10}H_{15}N_3O_8 + H_2O$ (?) (Ritthausen, *B.* 29, 896). — Gleicht vollständig dem Convicin aus Wicken.

97. Xanthin $C_5H_4N_4O_2 = \begin{matrix} NH.CH:C.NH \\ \dot{C}O.NH.\dot{C}:N \end{matrix}\!\!>\!CO$ (E. Fischer, *A.* 215, 319). *V.* In einigen seltenen Harnsteinen (Marcet; Liebig, Wöhler, *A.* 26, 340). Im Harn des Menschen (600 Pfund Harn liefern 1 g Xanthin). Mehr Xanthin tritt im Harn auf beim Gebrauche von Schwefelbädern (Dürr, *A.* 134, 45). In der Milz, Pankreasdrüse, dem Harne und der Leber des Ochsen; in der Thymusdrüse des Kalbes; im Muskelfleische des Pferdes, des Ochsen und der Fische (Scherer, *A.* 112, 257). Im Guano (?) (Strecker, *A.* 118, 152), im Guano von der Insel Jarvis (Phipson, *J.* 1863, 534). In Lupinen- und besonders Malzkeimlingen (Salomon, *J.* 1881, 1012). In kleiner Menge im Runkelrübensafte (Lippmann, *B.* 29, 2648). Im Thee und im frischen Pankreas (zu 0,0455 %), im nephritischen, albuminhaltigen Harn bei Kindern (Baginsky, *H.* 8, 396). — *B.* Beim Behandeln von Guanin mit salpetriger Säure. Hierbei entsteht gleichzeitig eine Nitroverbindung, welche, beim Behandeln mit Ammoniak und Eisenvitriol, ebenfalls in Xanthin übergeht (Strecker, *A.* 108, 141; 118, 166). Bei der Fäulniss, durch Pankreas, von Guanin (Schindler, *H.* 13, 441). Entsteht, in kleiner Menge, neben Methylxanthin u. a. Körpern, beim Erhitzen von wässriger Blausäure mit etwas Essigsäure auf 100° (Gautier, *Bl.* 42, 142). $11CNH + 4H_2O = C_5H_4N_4O_2 + C_6H_6N_4O_2 + 3NH_3$. — *D.* Aus Guanin. Man löst 10 g reines Guanin in einem heifsen Gemisch von 150 g H_2O und 20 g H_2SO_4, kühlt auf 70—80° ab und setzt allmählich eine Lösung von 8 g $NaNO_2$ (mit 90 % $NaNO_2$) hinzu. Man lässt erkalten und filtrirt nach 1—2 Stunden das gefällte Xanthin ab (E. Fischer, *A.* 215, 309). Aus Fleisch — siehe Sarkin. — Pulver, aus mikroskopischen Kugeln bestehend. Hinterbleibt, beim Verdunsten der kaltgesättigten, wässrigen Lösung, in Schuppen oder als eine sich abblätternde Haut. Löslich in 14151—14583 Thln. Wasser von 16°, in 1536—1498 Thln. Wasser von 100° (Almén, *J.* 1862, 534), 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,26 Thle. Xanthin (Stutzer, *Fr.* 31, 503); 100 Thle. Alkohol von 95 % lösen bei 17° 0,033 Thle. (St.). Sehr leicht löslich in Kalilauge und daraus durch Säuren, sogar durch CO_2, fällbar, aber nicht durch Salmiak. In NH_3 leichter löslich als Harnsäure. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure, wird aber daraus nicht durch Wasser gefällt. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von CO_2, NH_3, HCN und Cyan. Liefert, beim Behandeln mit HCl und $KClO_3$ oder beim Kochen mit Chlorwasser, Alloxan und Harnstoff. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 220°, in CO_2, NH_3, Glycin und Ameisensäure (E. Schmidt, *A.* 217, 311). $C_5H_4N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + 3NH_3 + C_2H_5NO_2 + CH_2O_2$. Zerfällt, mit konc. HCl bei 190°, glatt in CO, CO_2, NH_3 und Glykokoll (Krüger, Salomon, *H.* 21, 171). Zersetzt sich äufserst langsam beim Kochen mit Barytwasser. Aus dem Bleisalz entsteht, bei der Einwirkung von Methyljodid, Theobromin. — Sehr schwache Base. Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure.

Reaktionen auf Xanthin. Trägt man in ein Gemisch von Chlorkalk und Natron-

lauge, das sich in einem Uhrglase befindet, etwas Xanthin ein, so bildet sich um das Xanthin ein dunkelgrüner, bald ins Braune übergehender Hof, der schliefslich wieder verschwindet. — Man erwärmt Xanthin mit frischem Chlorwasser und einer Spur Salpetersäure, bis die Gasentwickelung aufhört, verdunstet dann vorsichtig zur Trockne und setzt den Rückstand, unter einer Glasglocke, Ammoniakdämpfen aus. Der Rückstand färbt sich dann rosenroth (Weidel, *A.* 158, 365; Kossel, *H.* 6, 426). — Xanthin, mit mäfsig koncentrirter Salpetersäure abgedampft, hinterlässt einen gelben Rückstand, der auf Zusatz von Kali (aber nicht von Ammoniak) gelbroth wird und sich beim Erwärmen violettroth färbt (Strecker, *A.* 108, 146). — Die wässrige Xanthinlösung giebt, selbst in grofser Verdündung, mit $HgCl_2$ einen weifsen Niederschlag (Dürr). — Eine ammoniakalische Xanthinlösung giebt mit $AgNO_3$ einen gelatinösen Niederschlag. — Kupferacetat erzeugt in schwach alkalischer Lösung, in der Siedehitze, einen hellgrünen Niederschlag.

Bestimmung von Xanthin neben Harnsäure: Wulff, *H.* 17, 670.

Salze: Strecker, *A.* 108, 146. — $C_5H_4N_4O_2.HCl$. Warzige Krystallmassen. Giebt mit $PtCl_4$ keinen Niederschlag, verbindet sich aber mit Platinchlorid. — $C_5H_4N_4O_2.H_2SO_4 + H_2O$. Krystallschuppen. Verliert, beim Waschen mit Wasser, alle Schwefelsäure. — $Na.C_5H_3N_4O_2 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge (Balke, *J. pr.* [2] 47, 560). Wird von heifsem Wasser partiell zersetzt. — $C_5H_4N_4O_2.Ba(OH)_2$. Beim Kochen von Xanthin mit Barytwasser löst sich nur wenig Xanthin. Es bildet sich hierbei das schwer lösliche Barytsalz. — $Pb.C_5H_2N_4O_2$ (?). *D.* Durch Fällen einer mit (2 Mol.) Natron versetzten Xanthinlösung mit Bleizucker (Fischer). Krystallinischer Niederschlag. — Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Xanthin mit $NH_3O.HCl$ und dann mit Fehling'scher Lösung entsteht ein Niederschlag $C_5H_4N_4O_2.Cu_2O$, der an der Luft in $C_5H_4N_4O_2.2CuO$ (?) übergeht (Balke, *J. pr.* [2] 47, 542). — $C_5H_4N_4O_2.Ag_2O$. Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Xanthinlösung mit $AgNO_3$. — Eine Lösung von Xanthin in verdünnter Salpetersäure giebt mit $AgNO_3$ einen flockigen Niederschlag $C_5H_4N_4O_2.AgNO_3$ (?). Bei Gegenwart von viel Salpetersäure entsteht der Niederschlag erst nach mehreren Tagen. Er zersetzt sich beim Waschen mit Wasser indem hierbei schliefslich alle Salpetersäure austritt.

Bromxanthin $C_5H_3BrN_4O_2$. Beim Erhitzen von 1 Thl. trockenem Xanthin mit 5 Thln. trockenem Brom auf 100°; beim Versetzen einer heifsen Lösung von Bromguanin in verdünnter H_2SO_4 mit $NaNO_2$ (E. Fischer, Reese, *A.* 221, 343). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkalien. Wird, beim Erwärmen mit Normalkalilauge, nur wenig verändert (E. Fischer, *B.* 28, 2486).

Pseudoxanthin $C_5H_4N_4O_2$. *B.* Entsteht, neben Glycin und Hydurilsäure, beim Erhitzen von 1 Thl. Harnsäure mit 2 Thln. Vitriolöl auf 110—130° (Schultzen, Filehne, *B.* 1, 150). Das Reaktionsprodukt wird in viel Wasser eingetragen und nach 24 Stunden filtrirt. Den Niederschlag kocht man mit Wasser aus, verdampft die Lösung und behandelt den Rückstand, zur Entfernung der Hydurilsäure, mit NH_3. Pseudoxanthin bleibt ungelöst und wird, durch wiederholtes Lösen in Kali und partielles Fällen mit HCl, gereinigt. Beim Behandeln von Aldenin $C_5H_5N_5$ mit salpetriger Säure (Kossel, *H.* 10, 258). — Pulver, wenig löslich in Wasser, Salzsäure und Ammoniak, leicht in Kali und daraus durch Säuren in Flocken fällbar. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Hinterlässt, beim Abdampfen mit Salpetersäure, einen citronengelben Fleck, der beim Erwärmen mit Kali oder Natron sich orangeroth färbt. — Liefert, mit Salzsäure und Salpetersäure, keine krystallinischen Verbindungen.

Isoxanthin $C_5H_4N_4O_2 + {}^1/_2H_2O$ (identisch mit Pseudoxanthin (?). *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Diazoisonitrosomethyluracil in die Lösung von 3 Thln. $SnCl_2$ in überschüssiger Salzsäure (von 15%) (Behrend, *A.* 245, 223). $C_5H_5N_5O_4 + H_4 = C_5H_4N_4O_2 + NH_3O + H_2O$. Man lässt die gekühlte Lösung unter öfterem Umrühren einen Tag lang stehen, löst die ausgeschiedenen Krystalle in kalter rauchender Salpetersäure und fällt mit Wasser. — Sehr feine Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Kalilauge. Verbindet sich nicht mit Säuren. Liefert mit Brom $C_5H_3BrN_4O_2$. Beim Abdampfen mit Chlorwasser oder HNO_3 hinterbleibt ein Rückstand, der durch KOH orangeroth gefärbt wird.

Bromisoxanthin $C_5H_3BrN_4O_2 + H_2O$. *B.* Man übergiefst in H_2O vertheiltes Isoxanthin mit (1 Mol.) Brom (Behrend, *A.* 245, 229). — Glänzende, sechsseitige Täfelchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Natronlauge, schwerer in Sodalösung.

                                        /NH.CH
Heteroxanthin $C_6H_6N_4O_2$ = CO   C.N(CH₃)\
                                                              >CO. *V.* Im menschlichen Harn
                                        \NH.C   N/

(SALOMON, *B.* 18, 3407); im Hundeharn (S., *H.* 11, 412). — *D.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Xanthin und löst das Rohprodukt in wenig heifsem Wasser, unter Zusatz von Natronlauge. Das auskrystallisirte Heteroxanthinnatrium wird abgepresst, mit HCl neutralisirt und das freie Heteroxanthin in HCl gelöst. Es krystallisirt nach zwei Tagen salzsaures Heteroxanthin aus, das man durch NH_3 zerlegt. — Amorphes Pulver. Scheidet sich bisweilen in dreieckigen Blättchen aus (BALKE, *J. pr.* [2] 47, 545). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in NH_3, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird gefällt durch $HgCl_2$, $AgNO_3$, Kupferacetat, Bleiessig + NH_3. Die salzsaure Lösung wird nicht gefällt durch Pikrinsäure. Zerfällt. bei 10stündigem Erhitzen mit konc. HCl auf 180°, in CO, CO_2, NH_3 und Sarkosin (KRÜGER, SALOMON, *H.* 21, 173). Liefert, mit CH_3J (und Kalilauge, Kaffeïn. Verdampft man Heteroxanthin mit Chlorwasser und Salpetersäure und leitet auf den Rückstand Ammoniakgas, so entsteht eine rothe, durch Natronlauge in blau übergehende Färbung. 2—3 mal weniger giftig als Paroxanthin. — Das Natronsalz bildet Tafeln, die sich leicht in Wasser, aber schwer in Natronlauge lösen. — Das salzsaure Salz bildet schwer lösliche Büschel, welche an Wasser die Säure abgeben.

Methylxanthin $C_6H_6N_4O_2$ (identisch mit Heteroxanthin?). *V.* Im Harn von (Kaninchen und) Hunden, denen Theobromin (BONDZYNSKI, GOTTLIEB, *B.* 28, 1114; ALBANESE, *G.* 25 [2] 320) oder Kaffeïn (ALBANESE) eingegeben wurde. Man fällt den Harn mit Kalkmilch, filtrirt, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und fällt mit Kupferacetat. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt. — Krusten; mikroskopische Säulen oder lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt gegen 310° unter Zersetzung und Sublimation. **Löslich in 1592 Thln. Wasser von 18°, in 109 Thln. kochendem Wasser, in 7575 ccm absol.** Alkohol bei 17°, und in 2250 ccm kochendem Alkohol. Unlöslich in $CHCl_3$. Wird, aus der Lösung in Natronlauge, durch NH_3-Salze gefällt. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit CH_3J (+ Holzgeist) entsteht Kaffeïn. Beim Abdampfen mit HCl und einer Spur $KClO_3$ hinterbleibt ein rother Fleck, der durch Zusatz eines Tropfens Kalilauge violett wird. — $Na.C_6H_5N_4O_2 + 4H_2O$. Lange Tafeln und Säulen. — $Ba(C_6H_5N_4O_2)_2$ (bei 100 bis 105°). Niederschlag; Rosetten (aus heifsem Wasser). — $Ag_2O.C_6H_6N_4O_2$ (bei 120°). **Gelatinöser Niederschlag. Unlöslich in $CHCl_3$.**

Theobromin, Dimethylxanthin $C_7H_8N_4O_2 = \begin{matrix}(CH_3)N.CH:C.N(CH_3)\\ \dot{C}O.NH.\dot{C}:N\end{matrix}\!\!>\!CO$. *V.* In den Cacaobohnen, den Samen von Theobroma Cacao *L.* (Central-Amerika) (WOSKRESENSKY, *A.* 41, 125), neben Kaffeïn. In kleiner Menge in den Kolanüssen (HECKEL, SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1882. 1162) — *B.* Beim Erhitzen von getrocknetem Xanthinblei mit Methyljodid auf 100° (E. FISCHER, *A.* 215. 311). — *D.* Man mengt entölte Cacaomasse mit dem halben Gemisch frisch bereiteten Calciumhydroxydes und kocht das Gemisch mit Alkohol **(von 80%) aus (E. SCHMIDT, PRESSLER, *A.* 217, 288; vgl. DRAGENDORFF, *B.* 11, 1689).** — Mikroskopische Krystalle des rhombischen Systems (KELLER, *A.* 92, 73). Sublimirt unzersetzt bei 290-295°. Schmilzt, im geschlossenen Röhrchen, bei 329—330° (MICHAEL, *B.* 28, 1632). **Unlöslich in Ligroïn. 1 Thl. Theobromin löst sich bei 17° in 1600 Thln.** Wasser (DRAGENDORFF). Bei 20° lösen 100 ccm absol. Alkohol 0,007 g; 100 ccm (reiner) Aether 0,004 g; 100 ccm $CHCl_3$ 0,025 g; 100 ccm Benzol 0,0015 g Theobromin (SÜSS, *Fr.* 32, 57, vgl. TREUMANN, *J.* 1878, 872). Mol.-Verbrennungswärme = 846 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 380). Liefert, bei der Oxydation mit Chlorwasser, Amalinsäure. (Nachweis von Theobromin durch Darstellung von Amalinsäure.) Hierbei entstehen noch Methylharnstoff, Methylalloxan und Methylparabansäure. Mit $KClO_3$ und HCl entstehen Apotheobromin, Methylalloxan und Methylharnstoff. Beim Erhitzen mit PCl_5 (+ $POCl_3$) auf 150° entsteht β-Trichlormethylpurin. Brom erzeugt Bromtheobromin. Mit Chromsäuregemisch erhält man Methylparabansäure, CO_2 und Methylamin. Auch beim Kochen von Theobromin mit koncentrirter Salpetersäure entsteht zunächst Amalinsäure und dann CO_2, Methylamin und Methylparabansäure, aber kein NH_3 (SCHMIDT, PRESSLER). $C_7H_8N_4O_2 + 3H_2O = CO_2 + 2NH_2(CH_3) + C_4H_4N_2O_3$. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 250°, in CO_2, NH_3, Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure (SCHMIDT, PRESSLER). $C_7H_8N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + 2NH_3 + NH_2(CH_3) + C_3H_7NO_2 + CH_2O_2$. Dieselben Produkte entstehen beim Kochen von Theobromin mit Barytlösung. Von Kalilauge wird Theobromin, weder in der Kälte, noch beim Aufkochen verändert (Unterschied vom Kaffeïn). Theobromin verbindet sich nicht direkt mit Methyljodid. Erhitzt man aber ein Gemenge von Theobromin, Methyljodid, Aetzkali und Alkohol auf 100°, so wird Kaffeïn gebildet. Verhalten von Theobromin gegen ein Gemisch von PbO_2 und verdünnter Schwefelsäure: GLASSON, *A.* 61, 340; ROCHLEDER, *A.* 79, 124; — gegen elektrolytischen Sauerstoff: ROCHLEDER. Geht, Kaninchen oder Hunden eingegeben, in den Harn als Methylxanthin über. Schwache Base; die Salze geben an Wasser oder **Akohol einen Theil oder alle Säure ab.**

Quantitative Bestimmung des Theobromins. Man kocht 10 g Cacaopulver 20 Min. lang mit 150 ccm Schwefelsäure (von 5 %), filtrirt, versetzt das Filtrat, in der Wärme, mit einem Ueberschuss von phosphor-molybdänsaurem Natron, lässt einen Tag stehen und wäscht dann den abfiltrirten Niederschlag mit H_2SO_4 (von 5 %). Der feuchte Niederschlag wird durch Baryt zerlegt, der überschüssige Baryt durch CO_2 gefällt, das Gemisch zur Trockne verdunstet und der gut getrocknete Rückstand mit $CHCl_3$ ausgezogen. Man verdunstet die Chloroformlösung; es hinterbleibt Theobromin, gemengt mit Kaffeïn. Um nun ersteres zu bestimmen, löst man den Rückstand in ammoniakhaltigem Wasser, giebt einen Ueberschuss an titrirter Silberlösung hinzu und kocht stark ein. Es fällt nun Theobrominsilber aus; im Filtrat davon bestimmt man das überschüssige Silber durch Rhodanammonium (KUNZE, *Fr.* 33, 22).

Theobromin verbindet sich mit Basen. Das Natriumsalz, erhalten durch Verdunsten einer Lösung von Theobromin in Natronlauge, im Vakuum, ist undeutlich krystallinisch, in Wasser äufserst löslich und wird durch CO_2 zerlegt (MALY, ANDREASCH, *M.* 4, 379). — $Ba(C_7H_7N_4O_2)_2$ (bei 105°). Wird durch Eintragen von Theobromin in Barytwasser dargestellt (M., A.). Nadeln (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch CO_2 zerlegt. — $Ag.C_7H_7N_4O_2$. *D.* Durch Kochen einer ammoniakalischen Theobrominlösung mit $AgNO_3$ (STRECKER, *A.* 118, 170). — Körnig-krystallinisch. Unlöslich in Wasser. Hält $1^1/_2H_2O$ (E. SCHMIDT, *A.* 217, 282). Verliert bei 120 bis 130° das Krystallwasser.

Salze: GLASSON; E. SCHMIDT, PRESSLER, *A.* 217, 289. — $C_7H_8N_4O_2.HCl$. Krystalle. Verliert bei 100° alle Säure (G.). Krystallisirt mit H_2O in Nadeln (SCH., P.). — $(C_7H_8N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Goldgelbe, monokline Prismen (G.; KELLER). Krystallisirt auch mit $5H_2O$ (SCH., P.). — $C_7H_8N_4O_2.HCl\,AuCl_3$. Gelbe Nadeln (SCH., P.). — $C_7H_8N_4O_2.HBr + H_2O$ (SCH., P.). — $C_7H_8N_4O_2.HJ.J_3$. Schwarzbraune, glänzende Prismen. Wird durch Wasser sofort zersetzt (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 332). — $C_7H_8N_4O_2.HJ.J_2 + H_2O$ (SHAW, *Soc.* 69, 103). — $2C_7H_8N_4O_2.2HJ.J_3$ (SHAW). — $(C_7H_8N_4O_2)_2.HCl.HJ.J_2$ (SHAW). — $(C_7H_8N_4O_2)_3.2HCl.HJ.J_3$. Fast schwarze Tafeln (SHAW). — $C_7H_8N_4O_2.HNO_3$. Schiefe, rhombische Säulen. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_7H_8N_4O_2.HNO_3.AgNO_3$. Silberglänzende Nadeln: sehr schwer löslich in Wasser (charakteristisch). — Acetat $C_7H_8N_4O_2.C_2H_4O_2$. Voluminöser Niederschlag (SCH., P.). — Salicylat $C_7H_8N_4O_2.C_7H_6O_3$. Nadeln (MERCK, *Privatmitth.*).

Aethyltheobromin $C_9H_{12}N_4O_2 = C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2$. *B.* Aus Theobrominkalium und Aethyljodid (VAN DER SLOOTEN, *C.* 1897 [1] 284; vgl. PHILIPS, *B.* 9, 1308). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 164—165°. Sublimirt unzersetzt. Giebt, mit Chlorwasser und NH_3, dieselbe Reaktion wie Kaffeïn. Beim Behandeln mit Natronlauge entsteht Homokaffeïdincarbonsäure $C_9H_{14}N_4O_3$, deren Kupfersalz der Formel $Cu(C_9H_{13}N_4O_3)_2 + 4H_2O$ entspricht (SLOOTEN, *R.* 15, 189). Brom erzeugt Bromäthyltheobromin. Bei der Oxydation durch CrO_3 oder HNO_3 entstehen Methyläthylparabansäure, NH_3, CO_2 und Methylamin. — Salze: SLOOTEN, *R.* 15, 189. — $Ag.C_9H_{11}N_4O_2$. Niederschlag. — $C_9H_{12}N_4O_2.HCl + 2H_2O$. — $C_9H_{12}N_4O_2.AgNO_3$.

Jodmethalat $C_9H_{12}N_4O_2.CH_3J$ (SLOOTEN). — Aethyltheobromin verbindet sich nicht mit Aethyljodid.

Propyltheobromin $C_{10}H_{14}N_4O_2 = C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2$. Schmelzp.: 136° (SLOOTEN).

Isobutyltheobromin $C_{11}H_{16}N_4O_2 = C_7H_7(C_4H_9)N_4O_2$. Schmelzpunkt: 129—130° (SLOOTEN).

Chloräthyltheobromin $C_7H_6ClN_4O_2(C_2H_5)$. *B.* Beim Behandeln von Aethyltheobromin mit HCl und $KClO_3$ (VAN DER SLOOTEN). — Schmelzp.: 141°. Wird von HCl + $KClO_3$ in Methyläthylalloxan $C_7H_8N_2O_4$ und Aethylapotheobromin $C_8H_9N_3O_3$ (Schmelzp.: 137—138°) übergeführt.

Bromtheobromin $C_7H_7BrN_4O_2$. *D.* Wie bei Bromkaffeïn. Man reinigt das Produkt durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen mit H_2SO_4 (E. FISCHER, *A.* 215, 305). — Krystallpulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. Löslich in koncentrirter Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar. Leicht löslich in Kalilauge, schwer in NH_3. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht δ-Dimethylharnsäure. — Das Silbersalz erhält man durch Versetzen einer warmen Lösung von 1 Thl. Bromtheobromin in 7 Thln. verdünntem Ammoniak mit einer ammoniakalischen Lösung von $1^1/_2$ Thln. $AgNO_3$. Man verjagt das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade und kocht den Rückstand mit Wasser, bis der Ammoniakgeruch verschwindet.

Aethylbromtheobromin $C_9H_{11}BrN_4O_2 = C_7H_6(C_2H_5)BrN_4O_2$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Bromtheobrominsilber (bei 130° getrocknet) mit $1^1/_2$ Thln. Aethyljodid 15 bis 30 Stunden lang auf 100°. Der Röhreninhalt wird mit Salzsäure (von 20 %) ausgekocht

und die Lösung durch Wasser gefällt (E. FISCHER, *A.* 215, 306). — Gleicht dem Bromkaffeïn und verhält sich wie dieses.

Dasselbe (?) **Bromäthyltheobromin** entsteht beim Bromiren von Aethyltheobromin (VAN DER SLOOTEN). — Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. Liefert, mit alkoholischem Kali, **Aethoxyläthyltheobromin** $C_2H_5O.C_7H_6N_4O_2(C_2H_5)$ (Schmelzp.: 154°).

Hydroxyäthyltheobromin $C_9H_{12}N_4O_3 = C_7H_6(C_2H_5)N_4O_2.OH$.. *B.* Beim Kochen von Aethoxyäthyltheobromin (s. u.) mit HCl (FISCHER). — Gleicht völlig dem Hydroxykaffeïn.

Aethoxyäthyltheobromin $C_{11}H_{16}N_4O_3 = C_7H_6(C_2H_5)N_4O_2.OC_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Aethylbromtheobromin mit Kali und Alkohol, wie bei Aethoxykaffeïn (FISCHER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 153°.

Diäthoxyhydroxyäthyltheobromin $C_{13}H_{22}N_4O_5 = C_7H_7(C_2H_5)N_4O_3(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Hydroxyäthyltheobromin mit Brom und Alkohol, wie bei Diäthoxyhydroxykaffeïn (FISCHER). — Schmelzp.: 152°. In Alkohol viel leichter löslich als das entsprechende Kaffeïnderivat.

Apoäthyltheobromin $C_8H_9N_3O_5$. *B.* Entsteht, neben Methylamin, bei raschem Verdampfen von Diäthoxyhydroxyäthyltheobromin mit HCl (von 20 %) auf dem Wasserbade (FISCHER). — Langsam krystallinisch erstarrendes Harz. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird, bei mehrstündigem Kochen mit Wasser, völlig zersetzt.

Hypoäthyltheobromid $C_7H_9N_3O_3$. *B.* Entsteht, neben Apoäthyltheobromin, beim Einleiten von Chlor in eine auf —10° abgekühlte Lösung von Hydroxyäthyltheobromin in rauchender Salzsäure (FISCHER). Man verdampft auf dem Wasserbade zum Syrup, behandelt diesen mit wenig Wasser und kocht die ausgeschiedene, krystallinische Masse mit Wasser, bis die Entwickelung von CO_2 aufhört. — Krystalle. Schmelzp.: 142°. Destillirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem.

Apotheobromin $C_6H_5N_3O_5$ (?). *B.* Entsteht, neben Methylalloxan, beim Behandeln von Theobromin mit HCl und $KClO_3$ (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 108). — *D.* Wie bei Apokaffeïn. — Krystallpulver. Schmelzp.: 185°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Entwickelt, beim Kochen mit Wasser, CO_2. Wird von H_2S zu Dimethylalloxanthin reducirt.

Theophyllin $C_7H_8N_4O_2 + H_2O = CO\langle{N(CH_3).CH : C.NH \atop N(CH_3) \;—\; C:N}\rangle CO + H_2O$. *V.* Im Thee (KOSSEL, *H.* 13, 298). — *B.* Das Hydrojodid entsteht bei 15—20 Minuten langem Erwärmen auf 100° von (1 Thl.) Chlortheophyllin mit (8 Thln.) starker HJ (und Jodphosphonium) (E. FISCHER, ACH, *B.* 28, 3139). — *D.* Das alkoholische Extrakt der Theeblätter wird zum Syrup verdunstet, wobei das meiste Kaffeïn auskrystallirt. Das Filtrat davon verdünnt man mit Wasser, säuert mit H_2SO_4 an, filtrirt nach längerem Stehen, übersättigt das Filtrat mit NH_3 und fällt durch $AgNO_3$. Den nach 24 Stunden abfiltrirten Niederschlag erwärmt man mit HNO_3; beim Erkalten krystallisiren die Silbersalze des Adenins und Hypoxanthins. Das saure Filtrat wird mit NH_3 gefällt und der Niederschlag, in Gegenwart von etwas HNO_3, durch H_2S zerlegt. Aus der von Ag_2S abfiltrirten Lösung krystallisirt, nach dem Eindampfen, erst Xanthin und dann Theophyllin. Die Mutterlauge davon befreit man durch wenig $Hg(NO_3)_2$ von Beimengungen und fällt dann durch mehr $Hg(NO_3)_2$, unter gleichzeitigem Zusatz von Soda, so dass die Lösung noch schwach sauer reagirt. Der Quecksilberniederschlag wird durch H_2S zerlegt. — Dünne, monokline (SCHEIBE, *H.* 13, 301) Tafeln. Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 264°. Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Beim Verdampfen mit Chlorwasser hinterbleibt ein scharlachrother Rückstand, der sich mit NH_3 violett färbt. Bei der Oxydation durch $KClO_3$ + HCl entsteht Dimethylalloxan, das von H_2S zu Amalinsäure reducirt wird. Aus Theophyllinsilber und CH_3J entsteht Kaffeïn. — $Ag.C_7H_7N_4O_2 + {}^1/_2H_2O$. Amorpher Niederschlag. Löst sich langsam beim Kochen mit NH_3 und scheidet sich daraus krystallinisch aus. Wird bei 130° wasserfrei. — Das Natronsalz ist leicht löslich in Wasser.

Chlortheophyllin $C_7H_7ClN_4O_2 = CH_3.N\langle{CCl= \quad C.NH \atop CO.N(CH_3).C:N}\rangle CO$. *B.* Bei $2^1/_2$stündigem Erhitzen auf 140—145°, unter Umschütteln, von (1 Thl.) γ-Dimethylharnsäure mit (2 Thln.) PCl_5 und (4 Thln.) $POCl_3$ (E. FISCHER, ACH, *B.* 28, 3138). Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es aus Alkohol um. — Feine Nadeln (aus Aceton). Schmilzt gegen 300° unter Zersetzung. Löslich in mehr als 150 Thln. kochendem Wasser. Leicht löslich in heifsem Alkohol und in Alkalien. Liefert, beim Erwärmen mit HJ, Theophyllin. Beim Erhitzen mit CH_3J (und Aether) entsteht Chlorkaffeïn.

Bromtheophyllin $C_7H_7BrN_4O_2$ (bei 110°). *B.* Bei vierstündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von (1 Thl.) getrocknetem Theophyllin mit (5 Thln.) Brom (E. Fischer, Ach, *B.* 28, 3142). Entsteht auch, neben Chlortheophyllin, bei $2^1/_2$stündigem Erhitzen, unter Umschütteln, von (2 Thln.) getrockneter γ-Dimethylharnsäure mit (4 Thln.) PBr_5 und (7 Thln.) $POCl_3$ auf 145° (E. F., A.). — Kleine Spiefse (aus Alkohol). Schmilzt bei 315—320°, unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in heifsem Wasser, leicht in verd. Alkalien.

Methyltheobromin, Kaffeïn, Theïn, Trimethylxanthin $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$ =

$$\left.\begin{array}{l}(CH_3)N\ .\ CH\ :\ C.N(CH_3)\\ \quad \dot{C}O.N(CH_3).\dot{C}:N\end{array}\right\rangle CO + H_2O.$$

V. In den Kaffeebohnen (Robiquet, Pelletier; Caventou, *Berz. Jahresber.* 4, 180; in den Kaffeeblättern (Stenhouse, *A.* 89, 244; Corput, *A.* 93, 127). — Im Thee (Jobst, *A.* 25, 63; Mulder, *A.* 28, 319). In der Guarana (brasilianisches Nahrungsmittel aus den Früchten der Paullinia sorbilis bereitet) (Berthelot, Dechastelus, *A.* 36, 90). Im Paraguaythee (aus den Blättern von Ilex paraguayensis) (Stenhouse, *A.* 45, 368; 46, 228). In kleiner Menge im Cacao (E. Schmidt, *A.* 217, 306). Die Kolanüsse (Samen des Kolabaumes Cola acuminata *R. Br.*) (Attfield, *J.* 1865, 632) halten 2,3 % Kaffeïn und 0,02 % Theobromin (Heckel, Schlagdenhauffen, *Bl.* 38, 250). — *B.* Beim Behandeln von Theobrominsilber mit Methyljodid (Strecker, *A.* 118, 170). $Ag.C_7H_7N_4O_2 + CH_3J = CH_3.C_7H_7N_4O_2 + AgJ$. Beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Theobromin, Kali und Methyljodid mit Alkohol auf 100° (E. Schmidt, Pressler, *A.* 217, 295). Aus Theophyllinsilber und CH_3J (Kossel, *H.* 13, 305). Bei 24stündigem Erhitzen auf 100° von (0,4 g) Methylxanthinsilber mit (2 Mol.) CH_3J und (0,8 ccm) Holzgeist (Bondzynski, Gottlieb, *B.* 28, 1116). Beim Kochen von Heteroxanthin mit CH_3J und alkoholischer Kalilauge (Krüger, Salomon, *H.* 21, 178). Beim Erhitzen von 1 Thl. Kaffeïdincarbonsäure $C_8H_{12}N_4O_3$ mit 6 Thln. $POCl_3$ auf 115° (E. Fischer, Bromberg, *B.* 30, 220). — *D.* 1 Thl. Thee wird in 4 Thln. heifsem Wasser aufgeweicht, dann 1 Thl. gelöschter Kalk hinzugefügt, die Mischung im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit $CHCl_3$ ausgezogen (Cazeneuve, Caillol, *Bl.* 27, 199). — Für die Darstellung im Grofsen wird der wässrige Auszug des Thees, unter Zusatz von Bleiglätte, zum Syrup koncentrirt und dann mit Pottasche und Alkohol versetzt. Man verdunstet die alkoholische Lösung und krystallisirt das ausgeschiedene Kaffeïn aus Wasser und aus Benzol um (Grosschopff, *J.* 1866, 470). — Feine, seideglänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 234—235° (Strecker); 226—229° (B., G.). Sublimirt unzersetzt. Spec. Gew. = 1,23 bei 19° (Pfaff, *Berz. Jahresber.* 12, 261). Mol.-Verbrennungswärme = 1014,9 Cal. (Stohmann, Langbein, *J. pr.* [2] 44, 380; Matignon, *A. ch.* [6] 28, 380). Es lösen bei 15—17°, je 100 Thle.: Wasser —1,35 Thle.; Alkohol (von 85 %) —2,3 Thle., Alkohol (absoluter) —0,61 Thle.; Aether (absoluter) —0,044 Thle.; CS_2 —0,059 Thle.; $CHCl_3$ —12,97 Thle. wasserfreies Kaffeïn. Bei Siedehitze lösen je 100 Thle.: Alkohol (absoluter) —3,12 Thle.; Aether (absoluter) —36 Thle.; CS_2 —0,454 Thle.; $CHCl_3$ —19,02 Thle.; wasserfreies Kaffeïn. 100 Thle. Wasser lösen bei 65° 45,5 Thle. wasserfreies Kaffeïn (Commaille, *B.* 8, 1591). Bei der Einwirkung von Chlor auf, in Wasser vertheiltes, Kaffeïn entsteht zuerst Chlorkaffeïn, dann erfolgt Spaltung in Dimethylalloxan und Methylharnstoff. Das Dimethylalloxan zerfällt weiter in Chlorcyan, Methylamin, Amalinsäure und Cholestrophan. Mit $KClO_3$ und HCl wird aufserdem etwas Apokaffeïn $C_7H_7N_3O_5$ gebildet. Beim Erhitzen mit PCl_5 (+ $POCl_3$) auf 180° entsteht β-Trichlormethylpurin. Erhitzt man Kaffeïn mit (3 At.) Brom und (20 Thln.) Wasser auf 100°, so entstehen Bromkaffeïn, Amalinsäure und Cholestrophan. Bei Anwendung von 4 Atomen Brom erhält man Bromkaffeïn, Methylamin und Cholestrophan, und bei 6 Atomen Brom fehlt das Bromkaffeïn ganz (Maly, Hinteregger). Salpetersäure erzeugt zunächst Amalinsäure und dann CO_2, Methylamin und Dimethylparabansäure, aber kein NH_3 (Schmidt, Pressler). Mit Chromsäuregemisch entstehen Cholestrophan, CO_2 und Methylamin. $C_8H_{10}N_4O_2 + 3O + 2H_2O = C_5H_6N_2O_3 + 2CO_2 + NH_2(CH_3) + NH_3$ (Maly, Hinteregger, *M.* 1, 138). Ebenso wirkt Ozon (Leipen, *M.* 10, 184). Wird von kalter Kalilauge zunächst in Kaffeïndicarbonsäure $C_8H_{12}N_4O_8$ übergeführt, welche, schon beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Kaffeïdin zerfällt. Beim Kochen mit Baryt (oder alkoholischem Kali) zerfällt Kaffeïn zunächst in CO_2 und Kaffeïdin und dann in CO_2, NH_3, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin. Koncentrirte Salzsäure ist bei 200° ohne Wirkung; bei 240—250° entstehen CO_2, NH_4Cl, Methylamin u. a. Körper (Schmidt, *A.* 217, 270). $C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + NH_3 + 2NH_2(CH_3) + CH_2O_2 + C_3H_7NO_2$. Schwache Base; die Salze werden durch Wasser zerlegt. — Schmeckt schwach bitter. Kaffeïn, einem Hunde eingegeben, geht zum gröfsten Theile in den Harn als Methylxanthin über. Giftig (Strauch, *J.* 1867, 808). Künstliche Respiration macht das Gift unschädlich (Aubert, *J.* 1872, 805).

Reaktionen auf Kaffeïn. Kaffeïn hinterlässt, beim Abdampfen mit koncentrirter Salpetersäure, einen gelben Fleck von Amalinsäure, der sich in Ammoniak mit Purpurfarbe löst (Murexidprobe) (ROCHLEDER, *A.* 69, 120). Kaffeïn, mit etwas Chlorwasser verdampft, hinterlässt einen purpurrothen Rückstand, der bei stärkerem Erhitzen goldgelb, mit NH_3 aber wieder roth wird (SCHWARZENBACH, *J.* 1861, 871).

Quantitative Bestimmung des Kaffeïns (WEYRICH, *Fr.* 12, 104). Man kocht die zu analysirende Substanz wiederholt mit Wasser aus, verdunstet den wässrigen Auszug zum Syrup, giebt dann Magnesia bis zur alkalischen Reaktion hinzu, verdunstet im Wasserbade zur Trockne und zieht mit $CHCl_3$ aus (MULDER; WEYRICH). Ebenso verfährt MARKOWNIKOW (*Ж.* 8, 226), nur zieht er die trockne Masse mit kochendem Benzol aus. Die Lösung des Kaffeïns wird verdunstet, der Rückstand bei 100° getrocknet und gewogen. Er muss sich völlig klar in Wasser lösen. Sind Fetttheile beigemengt, so kocht man das Kaffeïn wiederholt mit Wasser aus, verdunstet die wässrige Lösung zur Trockne und wägt (COMMAILLE, *Bl.* 25, 261). Verfahren von GRANDVAL, LAJOUX: *Bl.* [3] 11, 188. — Man kocht 25 g gepulverten Thee dreimal mit je 25 g Wasser aus, engt das ganze Gemisch auf dem Wasserbade ein, bis der Thee, beim Auspressen, noch Wasser ausgiebt und extrahirt dann mit $CHCl_3$ u. s. w. (PETIT, LEGRIP, *Bl.* 1877, 290; PETIT, FERRAT, *Bl.* [3] 15, 814). Beigemengtes Chlorophyll entfernt man durch Lösen des Kaffeïns in kalter Schwefelsäure (von 10 %) (GR., L.). — Man fällt die mit verd. H_2SO_4 versetzte Kaffeïnlösung mit titrirter Jod-Jodkaliumlösung und bestimmt im Filtrate das überschüssige Jod durch $Na_2S_2O_3$ (GOMBERG, *Amer. soc.* 18, 339; KNOX, PRESCOTT, *Am. soc.* 19, 70). — MARKOWNIKOW fand im Thee 2,08—2,44 % Kaffeïn. Die Güte des Thees (sein Wohlgeschmack) hängt nicht vom Kaffeïn ab. — STENHOUSE (*A.* 102, 261) fand in den Kaffeebohnen 0,8—1,0 %; in getrockneten Kaffeeblättern 1,26 %; im Paraguaythee 1,2 %, in der Guarana 5,07 % Kaffeïn. Die rohen Kaffeebohnen halten 0,5—1 % (GRAHAM, STENHOUSE, CAMPBELL, *J.* 1856, 815), 0,71—0,85 % (AUBERT, *J.* 1872, 805) Kaffeïn. Beim Rösten des Kaffees entweicht nur wenig Kaffeïn, denn dunkel gerösteter Kaffee enthält 0,93 % Kaffeïn. (Aus stark gebrannten Bohnen wird das Kaffeïn leichter ausgezogen als aus schwach gebrannten) (AUBERT).

Salze: E. SCHMIDT, *A.* 217, 283; *B.* 14, 814. — $C_8H_{10}N_4O_2.HCl$. Monokline Krystalle (HERZOG, *A.* 26, 344; 29, 171). Hält $2H_2O$ (SCH.). Hinterlässt an der Luft allmählich freies Kaffeïn. Giebt an Wasser oder Alkohol sofort alle Säure ab. — $C_8H_{10}N_4O_2.2HCl$. Wasserfreies Kaffeïn absorbirt 2 Mol. Salzsäuregas (MULDER, *Berz. Jahresb.* 17, 302). — $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.Br_4$. Rothe, mikroskopische Krystalle, erhalten durch sehr langsames Einleiten von trockenem HCl in eine verd. Lösung von Kaffeïn und Brom in $CHCl_3$ (GOMBERG, *Amer. soc.* 18, 364). Schmelzp.: 149°. Beim Stehen mit Alkohol oder Aether entsteht $C_8H_{10}N_4O_2.HBr.Br_2$. — $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.J_2$. Hellbraune Körner, erhalten durch Einleiten von HCl in eine Lösung von Kaffeïn und Jod in $CHCl_3$ (G., *Amer. soc.* 18, 356). Schmelzp.: 165°. Wird durch Wasser rasch zersetzt. — $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.ClJ$. Prismen (TILDEN, *Z.* 1866, 350). Zersetzt sich bei 180—190° unter Bildung von Chlorkaffeïn (WERNEKE, *Privatmitth.*). — $C_8H_{10}N_4O_2.HgCl_2$. Nadeln (NICHOLSON, *A.* 62, 78; HINTERBERGER, *A.* 82, 316). Schmelzp.: 246° (kor.) (DUNSTAN, SHEPHEARD, *Soc.* 63, 200). Löslich bei 17° in 263 Thln. Wasser (DAVIES, *J.* 1890, 776). — $(C_8H_{10}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, orangefarbene Krystalle (STENHOUSE, *A.* 46, 229); löslich in 20 Thln. kalten Wassers und in 50 Thln. kalten Alkohols (STAHLSCHMIDT, *J.* 1861, 773). Scheidet sich zuweilen wasserhaltig aus; verliert bei 100° das Krystallwasser (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.AuCl_3 + 2H_2O$. Goldgelbe Blättchen, die sich, beim Auswaschen mit Wasser oder Alkohol, theilweise zersetzen (SCH.). Schmilzt bei 243° (kor.) und, nach dem Entwässern, bei 248,5° (DUNSTAN, SHEPHEARD, *Soc.* 63, 198). Bei kurzem Kochen mit Wasser scheidet sich Aurochlorkaffeïn $C_8H_9N_4O_2.AuCl_2$ als gelber, amorpher Niederschlag aus, Schmelzpunkt: 207° (kor.); unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber löslich in HCl, unter Rückbildung von $C_8H_{10}N_4O_2.HCl.AuCl_3$ (D., SH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.AuCl_3.KCl$. Dunkelrothe Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmelzp.: 228° (kor.) (D., SH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.HBr + 2H_2O$. Krystalle (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.HBr.Br_4$. Kleine, orangerothe Prismen, erhalten durch Einleiten von Bromdämpfen, im CO_2-Strome, durch eine bromwasserstoffhaltige Kaffeïnlösung (G., *Amer. soc.* 18, 358). Schmilzt bei 170°, dabei zunächst 2 At. Brom verlierend. Geht, durch Stehen, schneller durch Digeriren mit wasserfreiem Aether, in das Salz $C_8H_{10}N_4O_2.HBr.Br_2$ über, das gelb, amorph ist und bei 170° schmilzt. Es ist unlöslich in $CHCl_3$ und Aether. Beim Stehen mit Wasser wird das Tetrabromid regenerirt. — $C_8H_{10}N_4O_2.HBr.J_4$. Chokoladebrauner Niederschlag (G., *Amer. soc.* 18, 354). Schmelzp.: 183°. — $C_8H_{10}N_4O_2.HJ$ und $C_8H_{10}N_4O_2.2HJ$ sind sehr zersetzlich (SCH.). — $C_8H_{10}N_4O_2.HJ.J_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange, metallgrüne, Prismen; äufserst leicht löslich in Weingeist (TILDEN, *Z.* 1865, 455). — $C_8H_{10}N_2O_4.HJ.J_2$. Lange, metallgrüne Prismen, erhalten durch Aussetzen einer, mit etwas HJ versetzten, Lösung von Kaffeïn in verd. Alkohol an die Sonne (G., *Amer. soc.* 18, 351). Schmelzp.: 171°. — $C_8H_{10}N_4O_2.HJ.J_4$.

Violettblauer Niederschlag, erhalten durch Fällen von Kaffeïn mit Jod-Jodkaliumlösung, in Gegenwart von etwas verd. H_2SO_4 (G., *Amer. soc.* 18, 335, 352). Körner (aus Essigäther). Schmelzp.: 215°. Unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Leicht löslich in Alkohol, unter Zersetzung. — $C_8H_{10}N_4O_2.HNO_3$. Tafeln (SCHMIDT, *Privatmitth.*). — $C_8H_{10}N_4O_2.AgNO_3$. Krystalle; schwer löslich in kaltem Wasser (NICHOLSON). — $C_8H_{10}N_4O_2.H_2SO_4$. Nadeln; krystallisirt auch zuweilen mit $1H_2O$ (SCH).

Acetat $C_8H_{10}N_4O_2.(C_2H_4O_2)_2$. Nadeln (SCH.). — Propionat $C_8H_{10}N_4O_2.2C_3H_6O_2$ (GAZE, *Privatmitth.*). — Butyrat $C_8H_{10}N_4O_2.C_4H_8O_2$. Kurze Nadeln (SCH.). — Isovalerianat $C_8H_{10}N_4O_2.C_5H_{10}O_2$. Fettglänzende Nadeln (SCH.). — Oxalat $(C_8H_{10}N_4O_2)_2.C_2H_2O_4$. Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 18° 1,65 g Salz (LEIPEN, *M.* 10, 189). — Citrat $C_8H_{10}N_4O_2.C_6H_8O_7$ (GAZE). — $C_8H_{10}N_4O_2.Hg(CN)_2$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (KOHL, SWOBODA, *A.* 83, 341). — Cyanurat $C_8H_{10}N_4O_2.C_3H_3N_3O_3 + 4H_2O$. Kleine Säulen; leicht löslich in Wasser und Alkohol (CLAUS, PUTENSEN, *J. pr.* [2] 38, 229). — Dicyanurat $C_8H_{10}N_4O_2(C_3H_3N_3O_3)_2 + 8H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL., P.). — Kaffeesaures Kaffeïn $C_8H_{10}N_4O_2.C_9H_8O_4 + 2H_2O$. Kurze Nadeln (HLASIWETZ, *A.* 142, 226).

Methylkaffeïn. Das Jodid $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3J + H_2O$ entsteht leicht aus Kaffeïn und CH_3J (TILDEN, *Z.* 1865, 456) bei 130° (E. SCHMIDT, *A.* 217, 286). Es bildet große trikline Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen, aber wenig in Alkohol, und fast gar nicht in Aether. Wird bei 100° wasserfrei und zerfällt bei 190° glatt in Kaffeïn und CH_3J (SCHMIDT, SCHILLING, *A.* 228, 142). — $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3J.J_2$.

Die freie Base $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3(OH) + H_2O$, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden (E. SCHMIDT, SCHILLING, *A.* 228, 143), bildet eine strahlig-krystallinische Masse. Schmilzt bei 90—91° und nach dem Entwässern (bei 100°) bei 137—138°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, fast unlöslich in Aether und Ligroïn. Reagirt neutral. Nicht giftig. Zersetzt sich wenig bei 170°, zerfällt aber bei der Destillation in Kaffeïn und Methylamin. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in CO_2, Ameisensäure, Methylamin und Sarkosin. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° werden CO_2, Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure gebildet. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) erzeugt schon bei gewöhnlicher Temperatur CO_2, Methylamin und Cholestrophan. Mit $KClO_3$ und HCl werden Dimethylalloxan, Allokaffeïn, Amalinsäure, Cholestrophan und Methylamin gebildet. Mit Brom entsteht ein äußerst unbeständiges Additionsprodukt, das durch Wasser in HBr, Methylamin, Cholestrophan und Allokaffeïn zerfällt (SCHMIDT, SCHILLING). Mit Chromsäuregemisch werden CO_2, Ameisensäure, Cholestrophan und Methylamin gebildet. Rauchende Salzsäure (oder mäßig verdünnte Schwefelsäure) bewirkt, schon in der Kälte, theilweise Zerlegung unter Abscheidung von Ameisensäure, Methylamin und Amalinsäure, offenbar unter vorheriger Bildung von Dimethyldialursäure. $2C_9H_{14}N_4O_8 + 6H_2O = 2CH_2O_2 + 4NH_2.CH_3 + 2C_6H_8N_2O_4$. — $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3Cl + H_2O$. Tafeln (aus Aether-Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und zerfällt bei 200° in Kaffeïn und CH_3Cl (SCHMIDT, SCHILLING). — $(C_8H_{10}N_4O_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystallkörner. Sehr schwer löslich in Wasser.

Aethylkaffeïn. Beim Erhitzen von Kaffeïn mit Aethyljodid auf 120° entsteht das Superjodid des Aethylkaffeïns $C_8H_{10}N_4O_2.C_2H_5J.J_2$ (TILDEN). Es bildet glänzende Blätter. — $(C_8H_{10}N_4O_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$.

Chlorkaffeïn $C_8H_9ClN_4O_2 = \begin{matrix}(CH_3)N.CCl \quad C.N(CH_3) \\ \dot{C}O.N(CH_3).\dot{C}:N\end{matrix}\!\!>CO$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in, mit Wasser angerührtes, Kaffeïn (ROCHLEDER, *J.* 1850, 435). Bei 20stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Thl.) Chlortheophyllinsilber mit (1 Thl.) CH_3J und (2 Thln.) Aether (E. FISCHER, ACH, *B.* 28, 3140). — *D.* Man leitet völlig trocknes Chlor in eine siedende Lösung von 1 Thl. wasserfreiem Kaffeïn in 8 Thle. $CHCl_3$, bis der entstandene Niederschlag sich gelöst hat, und kein HCl mehr entweicht. Man verdunstet das Chloroform und kocht den Rückstand mit Wasser aus (E. FISCHER, *A.* 215, 262; FISCHER, REESE, *A.* 221, 336). — Nadeln. Schmelzpunkt: 188°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in heißem Alkohol. Löst sich leicht in koncentrirten Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt. Wird, beim Behandeln mit HCl und Zinkstaub, in Kaffeïn zurück verwandelt. Verhält sich gegen NH_3 und alkoholisches Kali wie Bromkaffeïn. Beim Erwärmen mit Normalkalilauge entstehen Methylamin und Hydroxykaffeïn. Beim Kochen mit KCN und Alkohol entsteht Kaffeïncarbonsäureamid $C_8H_9N_4O_2.CO.NH_2$.

Salze: GOMBERG, *Amer. soc.* 18, 364. — $C_8H_9ClN_4O_2.HCl$. — $C_8H_9ClN_4O_2.HCl.Br_5$. Kleine, rothe Prismen, erhalten durch langsames Einleiten von HCl in eine Lösung von Chlorkaffeïn und Brom in $CHCl_3$. Schmelzp.: 153°. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_8H_9ClN_4O_2.HCl.J_4$. Blauschwarz; krystallinisch. Schmelzp.: 137°. — $C_8H_9Cl.N_4O_2.HBr.Br_5$. Dunkelrothe, kurze Prismen. Schmelzp.: 151°. Bei mehrtägigem Stehen mit

(wiederholt erneuertem, wasserfreiem) Aether hinterbleibt ein gelbes, amorphes Pulver $C_8H_9ClN_4O_2.HBr.Br$, das bei 189°, unter Zersetzung, schmilzt. — $C_8H_9ClN_4O_2.HBr.J_5$. Schmelzp.: 169°. — $C_8H_9ClN_4O_2.HJ$. — $C_8H_9ClN_4O_2.HJ.J_5$. Schwarzes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 185—186°.

Bromkaffeïn $C_8H_9BrN_4O_2$. *D.* Man trägt allmählich 10 g getrocknetes Kaffeïn in 50 g kalten Broms ein, erhitzt nach 12 Stunden die Masse auf 100° und schliefslich auf 150°, entfärbt durch SO_2, löst in koncentrirter Salzsäure und fällt mit Wasser (E. Fischer, *A.* 215, 264). — Mikroskopische Nadeln (Schultzen, *Z.* 1867, 614). Schmelzp.: 206° (F.). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heifser Essigsäure und Salzsäure. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether (Maly, Hinteregger, *M.* 3, 91). Leicht löslich in NH_3 (Unterschied von Amalinsäure). Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130°, Aminokaffeïn; beim Kochen mit alkoholischem Kali wird Aethoxykaffeïn gebildet. Wird, beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser, nicht verändert; beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser wird aber sehr leicht Kaffeïn regenerirt (M., H.). Giebt mit Chlorwasser die Kaffeïnreaktion.

Salze: Gomberg, *Amer. soc.* 18, 370. — $C_8H_9BrN_4O_2.HCl$. — $C_8H_9BrN_4O_2.HCl.Br_4$. Tiefrothe Nadeln. Schmelzp.: 157°. — $C_8H_9BrN_4O_2.HCl.J_4$. Braune oder dunkelblaue Krystalle. Schmelzp.: 136°. — $C_8H_9BrN_4O_2.HBr$. — $C_8H_9BrN_4O_2.HBr.Br_5$. Dunkelorangerothe, kurze Prismen. Schmelzp.: 156°. Bei wiederholtem Behandeln mit wasserfreiem Aether hinterbleibt das gelbe Salz $C_8H_9BrN_4O_2.HBr.Br$, das bei 206°, unter Zersetzung, schmilzt. — $C_8H_9BrN_4O_2.HBr.J_5$. Dunkelbraun; amorph. Schmelzp.: 160°. — $C_8H_9BrN_4O_2.HJ$. — $C_8H_9BrN_4O_2.HJ.J_5$. Schwarzes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 183°.

Nitrokaffeïn $C_8H_9N_5O_4 = C_8H_9(NO_2)N_4O_2$. *D.* Durch Abdampfen von Kaffeïn mit konc. Salpetersäure (Schultzen). — Das von Stenhouse (*A.* 46, 229) früher dargestellte Nitrokaffeïn ist Cholestrophan (Dimethylparabansäure) (Rochleder, *A.* 73, 57).

Aminokaffeïn $C_8H_{11}N_5O_2 = C_8H_9(NH_2)N_4O_2$. *D.* Man erhitzt 1 Thl. Bromkaffeïn mit 10 Thln. koncentrirtem alkoholischen Ammoniak auf 130° (E. Fischer, *A.* 215, 265). — Feine Krystalle. Schmilzt oberhalb 360° zu einer bräunlichen Flüssigkeit und sublimirt, bei stärkerem Erhitzen, fast unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Löst sich leicht in koncentrirter Salzsäure und wird daraus durch Wasser gefällt.

Methylaminokaffeïn $C_9H_{13}N_5O_2 = C_8H_9N_4O_2.NH(CH_3)$. *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 100° von 5 g Chlorkaffeïn mit 12 ccm Methylaminlösung (von 33 %) und 40 ccm Alkohol (Cramer, *B.* 27, 3089). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 310—315° unter Bräunung. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Aethylaminokaffeïn $C_{10}H_{15}N_5O_2 = C_8H_9N_4O_2.NH(C_2H_5)$. *B.* Wie bei Methylaminokaffeïn (Cramer, *B.* 27, 3089). — Nadeln. Schmelzp.: 226—230°.

Anilinokaffeïn $C_{14}H_{15}N_5O_2 = C_8H_9N_4O_2.NH.C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 260° unter Zersetzung (Cramer, *B.* 27, 3090). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, in CO_2 und Anilinokaffeïdin $C_{13}H_{17}N_5O$, und bei 160° in Anilin, NH_3, $CH_3.NH_2$ und Sarkosin. Mit $KClO_3$ (+ HCl) entstehen Chloranil und Dimethylalloxan. — $C_{14}H_{15}N_5O_2.HCl$. Nadeln.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{14}N_6O_3 = C_8H_9N_4O_2.N(NO).C_6H_5$. Zersetzt sich gegen 225° (Cramer). Leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Aether.

Benzoylderivat $C_{21}H_{19}N_5O_3 = C_8H_9N_4O_2.N(C_7H_5O).C_6H_5$. *B.* Aus (1 Thl.) Anilinokaffeïn und (10 Thln.) Benzoylchlorid (Cramer). — Schmelzp.: 225°.

Toluidinokaffeïn $C_{15}H_{17}N_5O_2 = C_8H_9N_4O_2.NH.C_6H_4.CH_3$. a. o-Derivat. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Dunkelfärbung, gegen 230° (Cramer).

b. p-Derivat. Schmilzt, unter Gelbfärbung, bei 270—275° (Cramer).

1,3-4-Xylidinokaffeïn $C_{16}H_{19}N_5O_2 = C_8H_9N_4O_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. Schmelzp.: 210 bis 212° (Cramer).

Hydrazinokaffeïn $C_8H_{12}N_6O_2 = C_8H_9N_4O_2.N_2H_3$. *B.* Bei 1stündigem Kochen von 20 g Chlorkaffeïn mit 200 ccm Wasser und Hydrazinhydrat (dargestellt aus 40 g Sulfat) (Cramer, *B.* 27, 3090). — Nadeln. Zersetzt sich gegen 240°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzalhydrazinkaffeïn $C_{15}H_{16}N_6O_2 = C_8H_9N_4O_2.N_2H:CH.C_6H_5$. *B.* Aus (1 Thl.) Benzaldehyd und (2 Thln.) Hydrazinokaffeïn, gelöst in verd. Essigsäure (Cramer, *B.* 27, 3090). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, gegen 270°, unter Bräunung.

Azoiminokaffeïn $C_8H_9N_7O_2$. *B.* Aus salzsaurem Hydrazinokaffeïn und $NaNO_2$ (Cramer). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser.

Hydroxykaffeïn $C_8H_{10}N_4O_3 = CO\left\langle\begin{array}{l}N(CH_3).C(OH):C.N(CH_3)\\ N(CH_3).C:N \quad CO\end{array}\right.$. *B.* Aethoxykaffeïn zerfällt, beim Erwärmen mit 10procentiger Salzsäure, in $C_2H_5.Cl$ und Hydroxykaffeïn (Fischer). Beim Einleiten von HJ in eine Lösung von Diäthoxyhydroxykaffeïn in $CHCl_3$ (E. Fischer, Reese, *A.* 221, 337). $C_{12}H_{20}N_4O_5 + 4HJ = C_8H_{10}N_4O_3 + 2C_2H_5J + J_2 + 2H_2O$. Bei $^1/_2$stündigem Erwärmen auf 100° von (5 g) Chlorkaffeïn mit (44 ccm) Normalkalilauge (E. Fischer, *B.* 28, 2486). — Feine Nadeln. Schmilzt gegen 345° und destillirt zum Theil unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; beträchtlich löslich in koncentrirten Mineralsäuren und daraus durch Wasser fällbar. Wird von koncentrirter Salpetersäure und Brom schon in der Kälte zersetzt. Giebt mit Chlorwasser dieselbe Reaktion (Amalinsäure) wie Kaffeïn. Entwickelt, bei längerem Kochen mit koncentrirter Natronlauge, NH_3 und Methylamin. Wird von PCl_5 in Chlorkaffeïn übergeführt. Leitet man Chlor in eine stark abgekühlte Lösung von Hydroxykaffeïn in HCl, so entstehen Apokaffeïn und Hypokaffeïn. Erwärmt man aber die Lösung und setzt $KClO_3$ hinzu, so wird wesentlich Dimethylalloxan gebildet, neben etwas Apokaffeïn. Verbindet sich leicht mit Basen. — $Na.C_8H_9N_4O_3 + 3H_2O$. Wird aus der Lösung des Hydroxykaffeïns in Natronlauge, durch Alkohol, in feinen, verfilzten Nadeln gefällt. Aeufserst löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_9N_4O_3)_2 + 3H_2O$. Blumenkohlähnliche Aggregate aus sehr feinen Prismen gebildet. — Das Silbersalz ist in Wasser unlöslich; aus der Lösung in NH_3 scheidet es sich, beim Verdunsten, in sehr feinen, verfilzten Nadeln ab.

Bromid $C_8H_{10}N_4O_3.Br_2$. Entsteht durch Zusammenbringen von trocknem Hydroxykaffeïn mit 25 Thln. trocknem Brom und rasches Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade (E. Fischer). — Feste, rothe Masse. Sehr unbeständig. Giebt mit Alkohol Diäthoxyhydrokaffeïn und Allokaffeïn.

Methyläther $C_9H_{12}N_4O_3 = C_8H_9(OCH_3)N_4O_2$. *B.* Aus Chlorkaffeïn, Natron und Holzgeist (E. Fischer, *B.* 17, 1785). — Nadeln. Schmelzp.: 174°. Wird durch Erwärmen mit Salzsäure sehr leicht in Hydroxykaffeïn umgewandelt.

Aethyläther $C_{10}H_{14}N_4O_3 = C_8H_9(OC_2H_5)N_4O_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Hydroxykaffeïns und Aethyljodid. Man kocht 3 Thle. Bromkaffeïn mit 2 Thln. KOH und 10 Thln. Alkohol (Fischer). — Nadeln. Schmelzp.: 140°. Destillirt fast unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol. Unlöslich in Alkalien. Unzersetzt löslich in verdünnter, kalter Salzsäure; beim Erwärmen tritt Spaltung in C_2H_5Cl und Hydroxykaffeïn ein.

Isoamyläther $C_{13}H_{20}N_4O_3 = C_8H_9(OC_5H_{11})N_4O_2$. Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp: 129,5° (Magnanini, *Privatmitth.*). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

Phenyläther $C_{14}H_{14}N_4O_3 = C_8H_9(OC_6H_5)N_4O_2$. Schmelzp.: 143° (Magnanini). Schwer löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$.

Dimethoxyhydroxykaffeïn $C_{10}H_{16}N_4O_5 = CO\left\langle\begin{array}{l}N(CH_3).C(OH)(OCH_3).C(OCH_3)\\ N(CH_3).C:N.CO \quad N(CH_3)\end{array}\right.$. *B.* Beim Uebergiefsen von Hydroxykaffeïnbromid mit 4—5 Thln. kaltem Holzgeist und Fällen der Lösung mit Aether (E. Fischer). — Krystalle. Schmelzp.: 178—179°. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser oder Alkohol, schwer in der Kälte. Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure, in Methylamin, Holzgeist, Hypokaffeïn und Apokaffeïn.

Diäthoxyhydroxykaffeïn $C_{12}H_{20}N_4O_5 = C_8H_9(OH)N_4O_2(OC_2H_5)_2$. *B.* Beim Uebergiefsen von Hydroxykaffeïnbromid mit der zehnfachen Menge kalten Alkohols (E. Fischer). — *D.* Man suspendirt 10 Thle. Hydroxykaffeïn in 50 Thln. absolutem Alkohol, kühlt stark ab und fügt 12—15 Thle. Brom hinzu (Fischer, *A.* 215, 273). — Trikline Prismen (Haushofer, *J.* 1882, 366) (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 195—205° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, leicht in heifsem Alkohol und in Alkalien. Verhält sich gegen HCl wie die Methylverbindung. Liefert, beim Behandeln mit HJ, Hydroxykaffeïn. Löst sich beim Erwärmen in $POCl_3$; wird die Lösung stark abgekühlt, so scheiden sich Krystalle $OH.C_8H_9N_4O_2(OC_2H_5).Cl$ (?) ab, die in $CHCl_3$ löslich sind. Mit Alkohol liefern diese Krystalle wieder Diäthoxyhydroxykaffeïn und mit Wasser, schon in der Kälte, Dimethylalloxan (E. Fischer, Reese, *A.* 221, 337).

Kaffeïncarbonsäure $C_9H_{10}N_4O_4 = \left.\begin{array}{c}CH_3.N.C(CO_2H):C.N(CH_3)\\ CO.N(CH_3).C:N\end{array}\right\rangle CO$. *B.* Siehe das Amid. Man leitet N_2O_3 in eine Lösung des Amids in H_2SO_4 (von 50%) und fällt durch Wasser (Gomberg, *Am.* 17, 412). — Seideglänzende Nädelchen. Schmilzt bei 225—226°, dabei in CO_2 und Kaffeïn zerfallend. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, CS_2

und Benzol. Zerfällt, unter Entwickelung von CO_2, beim Kochen mit Wasser. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Haarfeine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Dicke, kurze Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellgrüner, krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Wird, aus ammoniakalischen Lösungen, als krystallinischer Niederschlag erhalten.

Methylester $C_{10}H_{12}N_4O_4 = C_9H_9N_4O_4.CH_3$. *D.* Aus dem Silbersalze und CH_3J (Gomberg). — Schmelzp.: 201,5°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Aethylester $C_{11}H_{14}N_4O_4 = C_9H_9N_4O_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 207—208° (G.).

Amid $C_9H_{11}N_5O_3 = C_8H_9N_4O_2.CO.NH_2$. *B.* Bei 2stündigem Kochen von 10 g Bromkaffeïn mit 3 g KCN und 300 ccm Alkohol (von 80%) (Gomberg, *Am.* 17, 404). — Amorphes Pulver. Schmilzt nicht bei 360°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird, durch Kochen mit Mineralsäuren, in CO_2 und Kaffeïn zerlegt. Beim Kochen mit Kali entweichen NH_3, Methylamin u. s. w.

Nitril, Cyankaffeïn $C_9H_9N_5O_2 = C_8H_9N_4O_2.CN$. *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 190° von 5 g Amid mit 5 g P_2O_5 (Gomberg, *Am.* 17, 405). — Kleine Prismen. Schmelzpunkt: 151°. Sublimirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Wird durch Kochen mit Wasser langsam, in Gegenwart von KCN, aber rasch in das Amid übergeführt.

Apokaffeïn $C_7H_7N_3O_5 = \begin{matrix} CO\,.\,O\,.\,C(CO_2H).N.CH_3 \\ | \qquad\quad | \qquad / \\ N(CH_3).C:N\,.\,CO \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Kaffeïn mit HCl und $KClO_3$ bei 50° (Maly, Andreasch, *M.* 3, 100). $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O + O_2 = C_7H_7N_3O_5 + CH_3.NH_2$. Bei raschem Verdampfen von 1 Thl. Diäthoxyhydroxykaffeïn mit 4 Thln. Salzsäure (von 20%) im Wasserbade (Fischer, *A.* 215, 277). Entsteht, neben Hypokaffeïn, beim Einleiten von Chlor in eine auf —10° abgekühlte Lösung von Hydroxykaffeïn in rauchender Salzsäure (Fischer). $C_8H_{10}N_4O_3 + O + H_2O = C_7H_7N_3O_5 + NH_2(CH_3)$. — *D.* Siehe Kaffursäure (S. 963). — Man übergiefst Kaffeïn mit HCl (spec. Gew. = 1,06) und trägt $KClO_3$ ein, doch so, dafs die Temperatur nicht über 50° steigt. Dann wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand mit etwas Wasser versetzt. Hierbei scheidet sich Apokaffeïn aus (Maly, Andreasch). — Scheidet sich aus koncentrirten, heifsen Lösungen als Harz ab, das langsam krystallinisch erstarrt; krystallisirt, aus verdünnter wässriger Lösung, allmählich in monoklinen (Haushofer, *J.* 1882, 365) Prismen. Schmelzp.: 144—145° (M., H.); 147—148° (F.). Schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2 und Benzol; leicht in heifsem, ziemlich in warmem Alkohol und noch leichter in Aether. Wird durch Alkalien sehr leicht zersetzt. Zerfällt, bei mehrstündigem Kochen mit Wasser, glatt in CO_2 und Kaffursäure (M., H.). $C_7H_7N_3O_5 + H_2O = CO_2 + C_5H_9N_3O_4$.

Allokaffeïn, Methylapokaffeïn $C_8H_9N_3O_5$. *B.* Entsteht, in kleiner Menge, wenn Hydroxykaffeïn, in Gegenwart von 92 procentigem Alkohol, bromirt wird (Fischer, *A.* 215, 275). Bleibt, beim Auskochen des Diäthoxyhydroxykaffeïns mit Alkohol, ungelöst zurück. Ein gröfserer Antheil resultirt beim Verdunsten der bromhaltigen, alkoholischen Mutterlauge. Entsteht, in gröfserer Menge, beim Zerlegen des Bromadditionsproduktes des Methylkaffeïns $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3(OH)$ durch Wasser (E. Schmidt, Schilling, *A.* 228, 169). — Trimetrische Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, unter theilweiser Sublimation, bei 196—198°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Aether, etwas leichter in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Methylkaffursäure.

Hypokaffeïn $C_6H_7N_3O_3 = \begin{matrix} CO\,.\,O\,.\,CH.N(CH_3) \\ N(CH_3).C:N \end{matrix}\!\!>\!CO$ (?). *B.* Entsteht, neben Apokaffeïn, beim Erwärmen von Diäthoxyhydroxykaffeïn mit HCl und beim Einleiten von Chlor in eine salzsaure Lösung von Hydroxykaffeïn (Fischer, *A.* 215, 288). — *D.* Siehe Kaffursäure. — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 182°. Destillirt fast unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol. Sehr beständig gegen Säuren, Oxydations- und Reduktionsmittel. Wird nicht verändert durch Kochen mit rauchender Salpetersäure und Chromsäuregemisch; auch HJ, Essigsäureanhydrid und PCl_5 wirken nicht ein. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser, erst in CO_2 und Kaffolin $C_5H_9N_3O_2$ und dann in CO_2, NH_3, Methylamin, Oxalsäure und wenig Mesoxalsäure (?). Verbindet sich mit Basen. — $Ba(C_6H_6N_3O_3)_2 + C_6H_7N_3O_3$. *D.* Man versetzt eine auf 0° abgekühlte Lösung von 1 Thl. Hypokaffeïn in 50 Thln. Wasser mit Baryt bis zur alkalischen Reaktion, fällt den überschüssigen Baryt durch CO_2 und koncentrirt die Lösung auf dem Wasserbade. Die Lösung wird mit so viel Alkohol versetzt, dass sie noch klar bleibt, und dann durch Aufkochen gefällt. — Sehr feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Zersetzt sich nicht durch Kochen mit Wasser, wohl aber schon durch kaltes Barytwasser. — Das **Silbersalz**, durch Versetzen einer Hypokaffeïnlösung mit $AgNO_3$ und NH_3 bereitet, krystallisirt in schiefen Platten.

Kaffolin $C_5H_9N_3O_2 = \begin{matrix} CH_3.NH.C:N \\ OH.\dot{C}H.N(CH_3) \end{matrix} \rangle CO$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Hypokaffeïn mit Barytwasser oder beim Erhitzen mit Wasser auf 150° (FISCHER, *A.* 215, 292). $C_6H_7N_3O_3 + H_2O = C_5H_9N_3O_2 + CO_2$. — *D.* Man kocht eine koncentrirte, heiſse, wässrige Lösung von 1 Thl. Hypokaffeïn 2—3 Stunden lang mit 5 Thln. einer Lösung von Bleiessig (gebildet aus 2 Thln. Bleizucker, 1 Thl. $Pb(OH)_2$ und 3 Thln. heiſsem Wasser). Die filtrirte Lösung wird mit Wasser verdünnt, durch H_2S entbleit und auf dem Wasserbade verdunstet. Den Rückstand zieht man mit heiſsem Alkohol aus und krystallisirt die sich aus dem Alkohol ausscheidenden Krystalle aus Wasser um. — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 194—196°. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Aeuſserst löslich in warmem Wasser, etwas schwerer in kaltem; ziemlich schwer selbst in kochendem, absolutem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren. Verbindet sich mit Basen (Ag_2O); aus einer Lösung in Baryt wird durch CO_2 aller Baryt gefällt. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Salzsäure; wird von salpetriger Säure, schon in der Kälte, völlig zerstört. Wird beim Kochen mit koncentrirtem Barytwasser sehr langsam zerlegt in CO_2, NH_3, Methylamin, Oxalsäure und wenig Mesoxalsäure. Liefert, mit Chromsäuregemisch, Cholestrophan. $C_5H_9N_3O_2 + O = C_5H_6N_2O_3 + NH_3$. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Methylharnstoff $C_2H_6N_2O$ gebildet. Zerfällt, mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz, schon in der Kälte, in Methylharnstoff und Methyloxamidsäure. Mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht, in der Kälte, Dimethyloxamid. $C_5H_9N_3O_2 + O + H_2O = C_2O_2(NH.CH_3)_2 + CO_2 + NH_3$. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Acetylacekaffin.

Acekaffin $C_6H_{11}N_3O_2$. *B.* Beim Abdampfen von Acetylacekaffin mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt salzsaures Acekaffin, das man durch Ag_2O zerlegt (FISCHER, *A.* 215, 300). — Prismatische Tafeln des rhombischen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 366) Systems (aus Benzol). Schmelzp.: 110—111°. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit koncentrirtem Barytwasser, in NH_3, Methylamin und Dimethylharnstoff.

Acetylderivat $C_8H_{13}N_3O_3 = C_6H_{10}(C_2H_3O)N_3O_2$. *B.* Man kocht 12—15 Stunden lang 1 Thl. Kaffolin mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid, bis die Entwicklung von CO_2 aufhört, verdampft dann wiederholt mit Alkohol zur Trockne, löst den Rückstand in wenig $CHCl_3$ und fällt mit Aether (FISCHER). — Monokline Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1882, 366). Schmelzp.: 106—107°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aether. Wird durch Erhitzen mit konc. HCl verseift.

Kaffursäure $C_6H_9N_3O_4 = \begin{matrix} OH.C(CO_2H).N(CH_3) \\ \cdot \quad / \\ CH_3.NH.C:N.CO \end{matrix}$. *B.* Siehe Apokaffeïn (FISCHER, *A.* 215, 280). — *D.* Man verdampft 20 g Diäthoxyhydroxykaffeïn mit 20 g HCl (spec. Gew. = 1,19) rasch, auf dem Wasserbade, zum Syrup, giebt das gleiche Volumen lauwarmen Wassers hinzu, kühlt dann auf 0° ab und filtrirt das ausgeschiedene Apokaffeïn nach einigen Stunden ab. (Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen noch etwas Apokaffeïn.) Das rohe Apokaffeïn kocht man $1\frac{1}{2}$—2 Stunden lang mit 5 Thln. Wasser, bis die Entwicklung von CO_2 aufhört. Beim Abkühlen krystallisirt das meiste Hypokaffeïn aus. Die Mutterlauge verdampft man auf dem Wasserbad bis zur Krystallisation, kühlt ab und filtrirt das ausgeschiedene Hypokaffeïn ab. Das Filtrat wird verdampft und aus dem Rückstande, durch siedenden Alkohol, die Kaffursäure ausgezogen (FISCHER). — Scheidet sich, beim Stehen der alkoholischen Lösung, in glänzenden, schiefen Tafeln ab, die an der Luft rasch verwittern. Schmilzt, unter Aufschäumen, bei 210—220°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von HCl oder Chlorwasser nicht verändert; Salpetersäure und Chromsäuregemisch wirken aber rasch oxydirend ein. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, kein Cholestrophan. Wird von HJ leicht zu Hydrokaffursäure $C_6H_9N_3O_3$ reducirt. Zerfällt, beim Kochen mit einer koncentrirten Bleiessiglösung, in Mesoxalsäure, Methylamin und Methylharnstoff. $C_6H_9N_3O_4 + 3H_2O = C_3H_4O_6 + CH_3.NH_2 + C_2H_6N_2O$. Kaffursäure ist eine schwache Säure; das leicht lösliche **Baryumsalz** wird durch CO_2 zerlegt. — $Ag.C_6H_8N_3O_4$. Scheidet sich, nach einiger Zeit, in Tafeln ab, wenn man eine Kaffursäurelösung mit etwas NH_3 und $AgNO_3$ versetzt.

Methylkaffursäure $C_7H_{11}N_3O_4$. *B.* Allokaffeïn (1 Thl.) zerfällt, bei einstündigem Kochen mit (50 Thln.) Wasser, in CO_2 und Methylkaffursäure (E. SCHMIDT, SCHILLING, *A.* 228, 171). $C_8H_9N_3O_5 + H_2O = CO_2 + C_7H_{11}N_3O_4$. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:

167°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. Zerfällt, beim Kochen mit einer Lösung von Bleiessig, in Mesoxalsäure, Methylamin und ab-Dimethylharnstoff.

Hydrokaffursäure $C_6H_9N_3O_3$ = $\begin{matrix} CH_3.NH.C:N.CO \\ / \quad \backslash \\ CH(CO_2H).N(CH_3) \end{matrix}$. *B.* Beim Stehen von Kaffursäure mit 3—4 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas PH_4J, in der Kälte (E. FISCHER, *A.* 215, 285). Man sättigt die Lösung mit $Pb(OH)_2$, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdampft bei 100° im Vakuum. — Prismatische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 240—248°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird von Oxydationsmitteln leicht angegriffen. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Wird von Chlorwasser zu Kaffursäure oxydirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Barytwasser, in Methylamin und Methylhydantoïncarbonsäure, welche, durch weiteres Erhitzen mit Barytwasser, in CO_2 und Methylhydantoïn $C_4H_6N_2O_2$ gespalten wird.

Kaffeïdincarbonsäure $C_8H_{12}N_4O_3$. *B.* Beim Behandeln von Kaffeïn mit kalter Kalilauge (MALY, ANDREASCH, *M.* 4, 370). — *D.* Man lässt mit Wasser angerührtes Kaffeïn einige Stunden lang mit Kalilauge bei 30° stehen, neutralisirt dann mit Essigsäure und giebt Kupferacetat (nicht im Ueberschuss) hinzu. Das nach einiger Zeit ausgefällte Kupfersalz zerlegt man durch H_2S, löst die (durch Eindampfen gewonnene) Säure in $CHCl_3$ und fällt mit Benzol. Im Filtrat vom Kupferniederschlage befindet sich unzersetztes Kaffeïn (M., A.). — Lange, prismatische Nadeln (aus Aceton). Krystallisirt (aus Essigsäure + Benzol) in (essigsäurehaltigen?) Nadeln, die bei 127—130° schmelzen (E. FISCHER, BROMBERG, *B.* 30, 220). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, glatt in CO_2 und Kaffeïdin. Beim Erhitzen mit $POCl_3$ auf 115° entsteht Kaffeïn. Reagirt stark sauer.

Salze: MALY, ANDREASCH. — $Ca(C_8H_{11}N_4O_3)_2$. Krystallinische Krusten. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $ZnSO_4$. Trocknet zur schuppigen, mattglänzenden Masse ein. — $Cd.\bar{A}_2$ (bei 105°). Glänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $Hg.\bar{A}_2 + 2HgCl_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Voluminöser Niederschlag, erhalten durch Fällen eines Alkalisalzes mit $HgCl_2$. — $Mn.\bar{A}_2$ (bei 105°). Ziemlich grofse Krystalle. Löst sich, einmal ausgeschieden, sehr langsam in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Himmelblaues Pulver, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Kaffeïdin $C_7H_{12}N_4O$ = $\begin{matrix} NH(CH_3).CH:C.N(CH_3) \\ / \quad \cdot \\ NH(CH_3)C{=}N.CO \end{matrix}$ = $CO\left\langle\begin{matrix} N(CH_3).CH \\ N(CH_3).C(NH) \end{matrix}\right\rangle C.NH(CH_3)$.

B. Entsteht, neben CO_2, NH_3 und Methylamin, beim Kochen von 10 g Kaffeïn mit 25 g krystallisirtem Barythydrat und 120 ccm Wasser (STRECKER, *A.* 123, 360; SCHMIDT, *Privatmitth.*). $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_7H_{12}N_4O + CO_2$. — *D.* Man kocht Kaffeïndicarbonsäure (aus dem Kupfersalz durch H_2S abgeschieden) mit Wasser ein, versetzt die Lösung mit H_2SO_4 und krystallisirt das ausgeschiedene Kaffeïndisulfat aus Alkohol um (MALY, ANDREASCH, *M.* 4, 375). — Oelig; erstarrt krystallinisch und schmilzt dann bei 94°. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Wasser und Weingeist, wenig in Aether. Zersetzt sich, namentlich in gelöster Form, in NH_3, Methylamin und Cholestrophan. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch: Cholestrophan, Dimethyloxamid und Methylamin. $C_7H_{12}N_4O + O_3 + H_2O = C_5H_6N_2O_3 + CH_3.NH_2 + NH_3 + CO_2$. Wird von Ag_2O, schon in der Kälte, oxydirt. Zerfällt, bei mehrtägigem Kochen mit Barytlösung, in Methylamin, CO_2, NH_3, Ameisensäure und Sarkosin (SCHULTZEN, *Z.* 1867, 616; STRECKER, ROSENGARTEN, *A.* 157, 1). $C_7H_{12}N_4O + 5H_2O = CO_2 + NH_3 + 2NH_2(CH_3) + CH_2O_2 + C_3H_7NO_2$. Ebenso wirkt rauchende Salzsäure bei 160°.

Salze: E. SCHMIDT, *B.* 14, 816 und *Privatmitth.* — $C_7H_{12}N_4O.HCl$. Leicht lösliche Nadeln. — $(C_7H_{12}N_4O.HCl)_2.PtCl_4$ (+ $2H_2O$ und) + $4H_2O$. Grofse, orangegelbe Nadeln. Trikline (HÖFINGHOFF) Tafeln. — $C_7H_{12}N_4O.HJ$. Trikline (HÖFINGHOFF, *J.* 1889, 1969) Tafeln oder Nadeln. — $C_7H_{12}N_4O.HNO_3$. Lange Nadeln. — $C_7H_{12}N_4O.H_2SO_4$. Lange Nadeln. Trimetrische (BRAUNS) Prismen (aus verd. Alkohol), leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und $CHCl_3$ (ST.). Hält zuweilen $1H_2O$ (SCH.).

Methylkaffeïdin $C_8H_{14}N_4O = C_7H_{11}N_4(CH_3)O$. Kaffeïdin verbindet sich mit CH_3J, schon in der Kälte, zu $C_7H_{11}N_4O(CH_3).HJ$ (E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). — Blätter (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 86—88°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. Reagirt neutral. — $(C_8H_{14}N_4O.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Dunkelgoldgelbe Kryställchen. Unbeständig.

Dimethylkaffeïdin $C_9H_{16}N_4O = C_7H_{11}N_4(CH_3)_2O$. *B.* Aus Methylkaffeïdin und CH_3J (SCHMIDT). Man zerlegt das gebildete Salz durch Natronlauge. — Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und $CHCl_3$.

Aethylkaffeïdin. Das Hydrojodid $C_7H_{11}(C_2H_5)N_4O.HJ$ entsteht leicht aus Kaffeïdin

und C_2H_5J. Es krystallisirt in feinen Nadeln (E. SCHMIDT). Das freie Aethylkaffeïdin verbindet sich mit C_2H_3J.

Guanin $C_5H_5N_5O = CO\left\langle\begin{array}{l} NH.CH:C.NH \\ \quad\quad / \\ NH.C:N.C:NH \end{array}\right. = \left.\begin{array}{l} NH.CH:C.NH \\ NH:\dot{C}.NH.\dot{C}:N \end{array}\right\rangle CO$ *V.* Im Guano (UNGER, *A.* 59, 58); in den Exkrementen der Kreuzspinne (GORUP, WILL, *A.* 69, 117); in der Pankreasdrüse (SCHERER, *A.* 112, 277); in den Schuppen des Weifsfisches (BARRESWIL, *A.* 122, 128); bei der Guaningicht der Schweine findet es sich als krystallinische Konkretion in der Substanz der Knorpel der Ligamente am Kniegelenk (VIRCHOW, *J.* 1866, 721). In der Haut von Amphibien und Reptilien (EWALD, KRUKENBERG, *J. Th.* 1882, 336). Findet sich in allen denjenigen Organen, welche reich an Zellkernen sind (KOSSEL, *H.* 8, 406). In der Bierhefe (SCHINDLER, *H.* 13, 442). In kleiner Menge im Runkelrübensafte (LIPPMANN, *B.* 29, 2649). — *B.* Entsteht, neben Xanthin, Sarkin u. s. w., bei längerem Stehen von Hefe mit Wasser bei 35° (SCHÜTZENBERGER, *B.* 7, 192). Beim Kochen von Vernin mit HCl (LIPPMANN, *B.* 29, 2653). — *D.* Fein zerriebener Peru-Guano wird in Wasser vertheilt, nach und nach mit Kalkmilch versetzt, zum Kochen erhitzt und die braune Lösung abgeseiht. Man wiederholt diese Behandlung, solange die Flüssigkeit sich noch färbt. Der Rückstand, welcher Harnsäure und fast alles Guanin enthält, wird wiederholt mit Soda ausgekocht, solange die Lösungen noch durch HCl gefällt werden. Die Lösungen werden mit Natriumacetat und dann mit HCl bis zur stark sauren Reaktion versetzt Dem Niederschlage entzieht man das Guanin durch Auskochen mit mäfsig verdünnter Salzsäure, zerlegt das auskrystallisirte salzsaure Guanin mit NH_3 und löst das freie Guanin in kochender, starker Salpetersäure, um alle beigemengte Harnsäure zu zerstören. Beim Erkalten krystallisirt salpetersaures Guanin (STRECKER, *A.* 118, 152). — NEUBAUER, KERNER (*A.* 101, 318) rühren 10 Pfund Guano mit Wasser zum dünnen Brei an, geben eine dünne Kalkmilch (aus 3—4 Pfund Kalk) hinzu und erhitzen 3—4 Stunden lang fast zum Sieden. Die nunmehr grünliche Flüssigkeit wird colirt, der Rückstand mit ebenso viel Wasser 1—2 Stunden lang erhitzt und abermals colirt. Die erkalteten und filtrirten Auszüge werden genau mit HCl neutralisirt. Aus dem gefällten Gemenge von Guanin und Harnsäure zieht man, durch Kochen mit Salzsäure, das Guanin aus. Die filtrirte Lösung wird heifs mit alkoholischer Sublimatlösung versetzt und das gebildete Guanindoppelsalz, nach 12stündigem Stehen, abfiltrirt und durch H_2S versetzt. WULFF (*H.* 17, 469) kocht Peruguano wiederholt 4—6 Stunden lang mit verd. Schwefelsäure (50 ccm H_2SO_4 im Liter) und filtrirt nach dem Erkalten. Das mit Natronlauge übersättigte Filtrat filtrirt man und fällt aus dem Filtrat Guanin und Harnsäure durch ammoniakalische Silberlösung. Den Niederschlag bringt man nach 12 Stunden auf ein Filter, wäscht ihn mit kaltem und dann mit heifsem Wasser und bringt ihn hierauf in heifse verd. HCl. Die vom AgCl abfiltrirte Lösung kocht man mit Thierkohle und fügt NH_3 hinzu. Das gefällte Guanin löst man, unter Zusatz von etwas Harnstoff, in heifser Salpetersäure (von 20 %). Das beim Erkalten ausgeschiedene Guanidinsalz wird in verd. Natronlauge gelöst und darauf durch NH_4Cl gefällt.

Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in überschüssigem, koncentrirtem Ammoniak (Unterschied von Xanthin und Sarkin); krystallisirt daraus, bei freiwilligem Verdunsten, in Nadeln und Tafeln (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 24, 44). Mol.-Verbrennungswärme = 586,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 380). Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 250° unverändert. Wird von Salzsäure und Kaliumchlorat zu Guanidin und Parabansäure oxydirt. $C_5H_5N_5O + O_3 + H_2O = CO_2 + CH_5N_3 + C_3H_2N_2O_3$. Mit Kaliumpermanganat entsehen CO_2, NH_3, Harnstoff und Oxyguanin. Salpetrige Säure erzeugt Xanthin. Beim Erhitzen von Guanin mit konc. HCl entstehen NH_3, CO_2, CO, Ameisensäure und Glycin (WULFF). Mit wässriger, salpetriger Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) entwickelt Guanin genau 1 Atom Stickstoff (HEINRICH, *Sachsse*, *Phytochem. Untersuch.*, *Lpzg.*, 1880, S. 105). Geht, bei der Fäulniss durch Pankreas, in Xanthin über. Reagirt neutral. Verbindet sich mit Basen, Säuren und besonders leicht mit Salzen.

Reaktionen auf Guanin. Beim Verdampfen von Guanin mit rauchender Salpetersäure auf dem Platinblech bleibt ein glänzend gelber Rückstand, der auf Zusatz von Kali roth wird und beim Erhitzen sich purpurroth und blau färbt. — Die Lösung eines Guanidinsalzes giebt mit Kaliumchromat einen orangerothen, krystallinischen und mit rothem Blutlaugensalz einen rothbraunen, krystallinischen Niederschlag (Xanthin und Sarkin werden durch diese Reagenzien nicht gefällt). — Gesättigte Pikrinsäurelösung schlägt orangegelbes, seideglänzendes, in kaltem Wasser fast unlösliches Pikrat nieder (CAPRANICA, *H.* 4, 233).

Trennung des Guanins von Hypoxanthin und Adenin: Durch HPO_3 (WULFF, *H.* 17, 502).

Quantitative Bestimmung: Man fällt die nicht zu saure Lösung durch Pikrinsäure, saugt nach 24 Stunden den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Pikrinsäurelösung (von 1 %), bringt ihn dann auf ein Uhrglas und trocknet bei 110°. Für je 100 ccm Filtrat addirt man zum Niederschlage 0,0035 g Guanin zu (Wulff, *H.* 17, 495).

Bestimmung des Guanins durch Titration der mit $NH_3O.HCl$ versetzten alkalischen Lösung mit Fehling'scher Lösung: Balke, *J. pr.* [2] 47, 549.

Verbindungen mit Basen. $C_5H_5N_5O.NH_3$ (bei 100°) Niederschlag; entsteht nicht immer (Kossel, *H.* 7, 17). — $Na_2O.C_5H_5N_5O + 6H_2O$. Blätter. Verliert oberhalb 100° alles Wasser. Wird durch CO_2 zerlegt (Unger). — $C_5H_3N_5O.Ba$ (bei 110°). Scheidet sich aus einer Lösung von Guanin in kochendem Barytwasser in nadelförmigen Prismen ab (Strecker). — Beim Versetzen einer mit $NH_3O.HCl$ versetzten alkalischen Lösung von Guanin mit Fehling'scher Lösung entsteht ein weifser Niederschlag $C_5H_5N_5O.Cu_2O$, der an der Luft allmählich in zeisiggrünes $C_5H_5N_5.CuO$ übergeht (Balke, *J. pr.* [2] 47, 539).

Verbindungen mit Säuren. $C_5H_5N_5O.HCl + H_2O$. Feine Nadeln. Verliert bei 100° das Wasser und bei 200° alle Salzsäure (U.); krystallisirt auch mit $2H_2O$ (Scherer, *A.* 112, 277); — $C_5H_5N_5O.2HCl$ (U.). — $2(C_5H_5N_5O.HCl).ZnCl_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. Leicht löslich in Salzsäure und Natronlauge, schwerer in Wasser (Neubauer, Kerner). — $4(C_5H_5N_5O.HCl).5CdCl_2 + 9H_2O$. Blättchen (N., K.). — $2(C_5H_5N_5O.HCl).HgCl_2 + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Versetzen von salzsaurem Guanin mit einer heifsen Lösung von Sublimat in Alkohol (N., K.). — $C_5H_5N_5O.HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Pomeranzengelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Sodalösung (U.). — $C_5H_5N_5O.HBr + 2^1/_3H_2O$. Prismatische Nadeln. Schmilzt gegen 180° (Kerner, *A.* 103, 268). — $C_5H_5N_5O.HJ + 2^1/_3H_2O$. Nadeln (Kerner). — $C_5H_5N_5O.HJ.2BiJ_3 + 2H_2O$. Mikroskopische, rothe Nadeln (Wulff, *H.* 17, 488). — $C_5H_5N_5O.HNO_3 + 1^1/_2H_2O$. Entsteht beim Auflösen von Guanin in schwacher Salpetersäure. Haarförmige Krystalle (U.). — $C_5H_5N_5O.2HNO_3 + 2H_2O$. Wird beim Auflösen von Guanin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) erhalten. Kurze Prismen (U.). — $3C_5H_5N_5O_3.4HNO_3 + 4H_2O$ (U.). — $3C_5H_5N_5O.5HNO_3 + 5^1/_2H_2O$ (U.). — $(C_5H_5N_5O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Scheidet, beim Vermischen mit Wasser, freies Guanin ab (U.). — $(C_5H_5N_2O)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene mikroskopische Prismen (Wulff). Geht bei 115° in $C_5H_5N_5O.CrO_3$ über. — $C_5H_5N_5O.HPO_3 + ^1/_2H_2O$ (bei 120°). Guanin wird durch Metaphosphorsäure völlig ausgefällt (W.). — Oxalat $3C_5H_5N_5O.2C_2H_2O_4$ (Unger, *Berz. Jahresb.* 26, 924). — $(C_5H_5N_5O)_4.H_3Fe(CN)_6 + 8H_2O$. Glänzende, braungelbe, mikroskopische Prismen. Wird bei 120° dunkelgrün (W.). — Tartrat $3C_5H_5N_5O.2C_4H_6O_6 + H_2O$. Gelbliche Warzen (Unger). — Nitroprussidsalz $(C_5H_5N_5O)_2.H_2Fe(CN)_5(NO) + 1^1/_2H_2O$. Ziegelrothe Säulen (Wulff). — Guanin löst sich nicht in Ameisensäure oder Essigsäure und verbindet sich auch nicht mit diesen Säuren. Auch in Milchsäure, Citronensäure u. s. w. ist Guanin fast unlöslich (Neubauer, Kerner). — Pikrat $C_5H_5N_5O.C_6H_3N_3O_7 + H_2O$. Goldgelber, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 190° (Wulff). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Pikrinsaures Guaninsilber $Ag.C_5H_4N_5O + C_6H_3N_3O_7 + 1^1/_2H_2O$. Citronengelber, amorpher Niederschlag.

Verbindungen mit Salzen. $C_5H_5N_5O.HgCl_2 + 2^1/_2H_2O$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von salzsaurem Guanin in salzsäurehaltigem Wasser mit einer koncentrirten, wässrigen Lösung von Sublimat. — Krystallpulver, leicht löslich in Säuren (N., K.). — $C_5H_5N_5O.AgNO_3$. Flockiger Niederschlag. Löst sich in starker Salpetersäure beim Kochen und scheidet sich, beim Erkalten, fast vollständig in feinen Nadeln wieder ab (Strecker).

Aethylguanin $C_7H_9N_5O = C_5H_4N_5O.C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4,5 g Guanin, gelöst in 120 g Wasser und 2 g NaOH, mit 5 g C_2H_5J und 360 g Alkohol (Wulff, *H.* 7, 494). — Mikroskopische Krystalle (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 280°. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

Acetylguanin $C_7H_7N_5O_2 = C_5H_4N_5O.C_2H_3O$. Seideglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht bei 260°. Löst sich in ca. 4000 Thln. kalten Wassers (Wulff, *H.* 17, 490). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

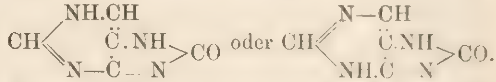
Propionylguanin $C_8H_9N_5O_2 = C_5H_4N_5O.C_3H_5O$. Mikroskopische Blättchen. Schmilzt nicht bei 260° (Wulff).

Benzoylguanin $C_{12}H_9N_5O_2 = C_5H_4N_5O.C_7H_5O$. Krystallkörner (Wulff).

Bromguanin $C_5H_4BrN_5O$. *D.* Ein Gemisch aus 1 Thle. trockenem Guanin und 10 Thln. trockenem Brom wird, nach 12stündigem Stehen, auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand 1 Stunde lang auf 140—150° erhitzt und dann durch SO_2 entfärbt. Man krystallisirt das Produkt aus Wasser um (E. Fischer, Reese, *A.* 221, 342). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in

kaltem Wasser, Alkohol und Aether; schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkalien. Wird von salpetriger Säure in Bromxanthin umgewandelt. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid auf 100° entsteht Bromkaffeïn, neben anderen Produkten. — $C_5H_4BrN_5O.HCl$. Prismen. Wird durch Wasser zersetzt. Verliert, schon bei gewöhnlicher Temperatur, allmählich seine Salzsäure.

Oxyguanin $C_{10}H_{14}N_8O_9$ (?). *B.* Bei der Oxydation einer 70—80° warmen Lösung von Guanin in Kalilauge durch $KMnO_4$ (Kerner, *A.* 103, 251). — Gelatinöser Niederschlag, unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Mineralsäuren. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren, selbst durch CO_2, vollständig fällbar. — $Ag.C_5H_7N_4O_5$ oder $Ag_2.C_{10}H_{14}N_8O_{10}$. Fällt beim Versetzen einer ammoniakalischen Oxyguaninlösung mit $AgNO_3$ gallertartig aus.

Sarkin, Hypoxanthin $C_5H_4N_4O$ = 

V. Im Fleisch des Pferdes, Ochsen und Hasen (100 Thle. Ochsenfleisch enthalten 0,222 Thle. Sarkin — Strecker, *A.* 108, 137); in der Milz und im Herzmuskel des Menschen. in der Ochsenmilz (Scherer, *J.* 1850, 571). Normal im menschlichen Knochenmark, verschiedenen drüsigen Organen und im Leichenblut (nicht im Aderlassblut); im Leichenblut der Hunde (Salomon, *H.* 2, 94). Im leukämischen Blute (aber nicht im leukämischen Harn) (Scherer, *Fr.* 1, 506). In kleiner Menge im Menschenharn (Salomon, *H.* 11, 410). Verbreitung im Organismus: Kossel, *H.* 5, 270; 7, 19; findet sich am meisten in der Niere, Leber und Milz. Frische Milz vom Menschen oder Hunde hält 0,096 %; Hundeleber 0,082 %, Menschenniere 0,068 % Sarkin. — In Lupinen- und besonders in Malzkeimlingen (Salomon, *J.* 1881, 1012). In kleiner Menge im Runkelrübensafte (Lippmann, *B.* 29, 2649). Im frischen Pankreas (zu 0,081 %) (Baginski, *H.* 8, 395). — *B.* Bei längerem Stehen von Hefe mit Wasser (daneben entstehen Guanin Xanthin u. s. w.) (Schützenberger, *J.* 1874, 952) und bei der Zersetzung von Nucleïn aus Hefe (Kossel, *H.* 3, 291). Bei der Pankreasverdauung des Blutfibrins und auch bei beginnender Fäulniss des Fibrins (Salomon, *H.* 2, 90), wahrscheinlich infolge eines Nucleïngehaltes im Fibrin (Kossel, *H.* 5, 156). Coagulirtes und also nucleïnfreies Fibrin liefert kein Sarkin (Chittenden, *J. Th.* 1879, 61). Bei der Fäulniss von Adenin, durch Pankreas, unter Luftabschluss (Schindler, *H.* 13, 441). Bei der Oxydation von Carnin $C_7H_8N_4O_3$ durch Chlorwasser oder Salpetersäure (Weidel, *A.* 158, 362). Aus Inosinsäure, beim Kochen mit Wasser, wie auch bei der Reduktion mit Sn + HCl (Haiser, *M.* 16, 201). — *D.* Aus Fleisch (resp. Fleischextrakt). Man löst Fleischextrakt in Wasser und fällt mit nichtüberschüssigem Bleiessig. Das Filtrat wird durch H_2S entbleit, durch Abdampfen koncentrirt, mit NH_3 versetzt und mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt. Den Niederschlag wäscht man mit ammoniakhaltigem Wasser und löst ihn in der geringsten Menge kochender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1). Beim Erkalten und nach einigem Stehen krystallisirt Sarkinsilbernitrat aus; im Filtrat wird, durch Zusatz von NH_3, Xanthinsilberoxyd gefällt. Das Sarkindoppelsalz behandelt man mit ammoniakalischer Silberlösung (um ihm die Salpetersäure zu entziehen) und zerlegt es schliefslich mit H_2S. Ausbeute: 0,6 % vom Gewichte des Fleischextraktes (Neubauer, *Fr.* 6, 41). (Dies Verfahren ist auch zur quantitativen Bestimmung von Sarkin und Xanthin im Fleische u. s. w. geeignet.) 3 Pfd. gut ausgepresstes Blutfibrin werden mit 8 l verdünnter Salzsäure (8:1000) 24 Stunden lang in der Wärme digerirt. Ausbeute: 0,141 g Sarkinsilbernitrat (Krause, Salomon, *B.* 12, 95). Man kocht 1½ Pfd. Presshefe mit 2 l Wasser und 10 ccm Vitriolöl 3—4 Stunden lang im Dampfkochtopf, neutralisirt hierauf mit Baryt und fällt mit ammoniakalischer Silberlösung. Das aus dem Silbersalze abgeschiedene Sarkin reinigt man durch Kochen mit Wasser und Zinkstaub (Kossel, *H.* 6, 426). Zur Abscheidung von Hypoxanthin eignet sich die Fällung durch $CuSO_4 + NaHSO_3$ (Krüger, *H.* 18, 353).

Quantitative Bestimmung (als Silberpikrat): Bruhns, *H.* 14, 557.

Mikroskopische Krystalle. Löslich in 300 Thln. kaltem und 78 Thln. kochendem Wasser; in 900 Thln. kochendem Alkohol. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,15 Thle. Hypoxanthin; 100 Thle. Alkohol von 95 % lösen bei 17° 0,027 Thle. (Stutzer, *Fr.* 31, 503). Leicht löslich in verdünnter Salzsäure, koncentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure und in Alkalien. Wird aus der Lösung in Kali durch Essigsäure und CO_2 gefällt. Reagirt neutral. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von Blausäure und Cyanursäure (?). Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Oxalsäure. Brom erzeugt das Tetrabromid $C_5H_3BrN_4O.HBr.Br_4$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° werden CO_2 und NH_3 abgeschieden. Beim Schmelzen mit Kali entstehen NH_3 und viel KCN (Kossel). Liefert, mit Natriumäthylat + CH_3J, Dimethylhypoxanthin. Bei Hühnern,

die mit Sarkin gefüttert werden, erfolgt eine Mehrausscheidung von Harnsäure in den Exkrementen (MACH, *J. Th.* 1887, 72). — Verbindet sich mit Säuren, Basen und Salzen. Wird, aus der salpetersauren Lösung, durch Phosphormolybdänsäure gefällt.

Salze: STRECKER. — $C_5H_4N_4O.Ba(OH)_2$. Krystalle, erhalten durch Versetzen einer Lösung von Sarkin in verdünntem Barytwasser mit kaltgesättigtem Barytwasser. — $C_5H_2N_4O.Ag_2 + H_2O$. Gallertartiger Niederschlag. Verliert bei 120° $^1/_2 H_2O$. Bei Gegenwart von überschüssigem NH_3 krystallisirt das Salz mit $3H_2O$ in mikroskopischen Nadeln, die bei 120° $2^1/_2 H_2O$ verlieren (BRUHNS, *H.* 14, 546). — $C_5H_4N_4O.HCl + H_2O$. *D.* Durch Auflösen von Sarkin in kochender, koncentrirter Salzsäure. — Krystalltafeln, Nadeln. — $C_5H_3N_4O.HgCl + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten aus Sarkin und $HgCl_2$, in der Hitze (BR.). Mit viel überschüssigem $HgCl_2$ entsteht ein körniger Niederschlag $C_5H_3N_4O.HgCl + HgCl_2 + xH_2O$; dieser löst sich in kochendem, salzsäurehalzigem Wasser, und aus der Lösung krystallisirt das Salz $C_5H_4N_4O.HgCl_2 + H_2O$ (BR.). — $(C_5H_4N_4O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $C_5H_4N_4O.HBr$ (WEIDEL). — $C_5H_4N_4O.HNO_3$ (bei 100°) (W.). Grofse Krystalle, die auf Zusatz von Wasser sofort undurchsichtig werden (weil sie Salpetersäure verlieren?). — $C_5H_4N_4O.AgNO_3$ (charakteristisch). Flockiger Niederschlag; krystallisirt aus kochender Salpetersäure in kleinen Schuppen. 1 Thl. löst sich in 4960 Thln. kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1); bei Gegenwart von Silbernitrat ist die Löslichkeit eine noch geringere (NEUBAUER). Geht, beim Behandeln mit NH_3, in die Verbindung $C_5H_2N_4O.Ag_2$ über. — Das in Nadeln krystallisirende Sulfat wird durch Wasser gröfstentheils zersetzt. — Pikrat $Ag.C_5H_3N_4O + C_6H_3N_3O_7$. Citronengelber Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend, erhalten durch Fällen eines Hypoxanthinsalzes mit Natriumpikrat und $AgNO_3$ (*B.*, *H.* 14, 555). Unlöslich in kaltem Wasser. Hält 1 Mol. H_2O (WULFF, *H.* 17, 505). Ist leicht löslich in heifsem Wasser (W.).

Verbindung mit Adenin $C_5H_4N_4O + C_5H_5N_5$ (bei 110°). Amorph. Krystallisirt (aus stark verd. NH_3) mit $3H_2O$ in Nädelchen (BRUHNS, *H.* 14, 564).

Hypoxanthinurethan $C_8H_8N_4O_3 = C_5H_3N_4O.CO_2.C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem Hypoxanthin, $ClCO_2.C_2H_5$ und Natronlauge (KOSSEL, *H.* 16, 3). — Lange Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 185—190°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leicht in Natronlauge und HCl.

Bromhypoxanthin $C_5H_3BrN_4O + 2H_2O = CH{\langle}\begin{matrix}NH.CBr \\ \quad C.NH \\ N-C{=}N\end{matrix}{\rangle}CO + 2H_2O$. *B.* Bei der Einwirkung von wasserfreiem Brom auf trocknes Hypoxanthin bei 120°; beim Eintragen von $NaNO_2$ in eine auf 70° erwärmte Lösung von 5 g Bromadenin (1 Mol.) in 250 ccm Wasser und (2 Mol.) H_2SO_4 (KRÜGER, *H.* 18, 445). — Krystallpulver. Krystallisirt auch mit $1^1/_2 H_2O$ in langen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkalien und Säuren. Beim Erwärmen mit verd. $HCl + KClO_3$ auf 60° entstehen Alloxan und Harnstoff. Wird von konc. Kalilauge bei 180° nicht angegriffen. — $Na.C_5H_2BrN_4O + H_2O$. Lange, seideglänzende Prismen. — $Ba(C_5H_2BrN_4O)_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln.

Bromhypoxanthintetrabromid $C_5H_3BrN_4O.HBr.Br_4$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei 6stündigem Erhitzen von getrocknetem Hypoxanthin mit überschüssigem, trocknem Brom auf 100—150° (KRÜGER, *H.* 18, 449). — Dunkelrothe Krystallmasse. Zerfällt bei 120° in Brom und Bromhypoxanthinhydrobromid.

Dimethylhypoxanthin $C_7H_8N_4O + 3H_2O = CH{\langle}\begin{matrix}N(CH_3).CH \\ \quad C.N(CH_3) \\ N\text{———}C:N\end{matrix}{\rangle}CO + 3H_2O$.
B. Die NaJ-Verbindung entsteht bei 6—9stündigem Kochen von 5 g Hypoxanthin, gelöst in 46 ccm Natriumäthylatlösung (4 g Na, 100 ccm Alkohol), mit 50 ccm Alkohol, 50 ccm Wasser und 11 g CH_3J (KRÜGER, *H.* 18, 436). Man löst die ausgeschiedenen Krystalle in Wasser, digerirt die Lösung mit frisch gefälltem Ag_2O, leitet CO_2 ein und entzieht der eingeengten Lösung das Dimethylhypoxanthin durch $CHCl_3$. — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). Nadeln (aus $CHCl_3$). Sehr leicht löslich in Wasser und $CHCl_3$. Wird von verd. H_2SO_4 bei 180° zerlegt in Sarkosin, Methylamin, NH_3 u. s. w. — $C_7H_8N_4O + NaJ + 3H_2O$. Glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Diäthylhypoxanthinjodäthylat $C_9H_{12}N_4O.C_2H_5J = C_5H_2N_4O(C_2H_5)_2.C_2H_5J$. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen von 11 g Hypoxanthinblei mit 12 g C_2H_5J auf 100° (KRÜGER, *H.* 18, 432). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether.

Isoamylhypoxanthin $C_{10}H_{14}N_4O = C_5H_3N_4O.C_5H_{11}$. *B.* Bei 3stündigem Kochen von 4 g Hypoxanthin, gelöst in 18 g Natronlauge (von 33%) und 120 ccm Alkohol, mit

23 g Isoamyljodid (KRÜGER, *H.* 18, 443). — Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Wasser.

Benzylhypoxanthin $C_{12}H_{10}N_4O = C_5H_3N_4O.CH_2.C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 g Benzyladenin in 10 ccm Schwefelsäure mit 2 g KNO_2 (THOISS, *H.* 13, 398). Man neutralisirt durch Natron. — Mikroskopische Plättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 280°. Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Aether und $CHCl_3$.

Episarkin $C_4H_6N_3O$ (?). *V.* Im menschlichen Harn (BALKE, *J. pr.* [2] 47, 544). — *D.* Man fällt 1600 l Harn mit NH_3 und versetzt das Filtrat mit ammoniakalischer Silberlösung. Die ausgewaschenen Silberverbindungen zersetzt man durch Na_2S. Aus dem Filtrat vom Ag_2S wird durch HCl Harnsäure gefällt. Das eingeengte Filtrat versetzt man mit NH_3, filtrirt und fügt $AgNO_3$ hinzu und löst den Niederschlag in heifser Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1). Die beim Erkalten sich ausscheidenden Silberverbindungen behandelt man mit NH_3, filtrirt und zersetzt den Filterrückstand mit H_2S. Das Filtrat vom H_2S dampft man ein, löst den Rückstand in möglichst wenig verd. NH_3 und sättigt die Lösung mit CO_2. Nach einiger Zeit scheidet sich Episarkin ab (BALKE, *J. pr.* [2] 47, 544). — Nädelchen (aus Wasser). Löst sich in 13 000 Thln. kalten Wassers.

Paraxanthin $C_7H_8N_4O_2$. *V.* Im menschlichen Harn (G. SALOMON, *B.* 16, 195; 18, 3406; THUDICHUM, *H.* 11. 415). — *D.* Man versetzt den Harn mit NH_3 und fällt, nach 24stündigem Stehen, die decantirte Flüssigkeit mit $AgNO_3$ (0,5—0,6 g pro Liter). Der gut gewaschene Niederschlag wird durch H_2S zerlegt und die erhaltene Flüssigkeit eingedampft. Hierbei krystallisirt zunächst Harnsäure aus. Man filtrirt und fällt den Rest an Harnsäure durch verdünntes NH_3 und, nach 24 Stunden, das Filtrat vom harnsauren Ammoniak durch $AgNO_3$. Den Silberniederschlag löst man in heifser Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1), filtrirt nach 24 Stunden das Hypoxanthinsilber ab, fällt das Filtrat von diesem mit NH_3 und zerlegt den Niederschlag mit H_2S. Aus der vom Ag_2S abfiltrirten wässrigen Lösung krystallisirt, beim Eindampfen, erst Xanthin und dann Paraxanthin. — Scheidet sich, bei raschem Krystallisiren, in wasserfreien, langen, seideglänzenden Nadeln aus, bei langsamerem Krystallisiren in wasserhaltigen (SALOMON, *H.* 14, 319), monoklinen Tafeln. Schmilzt gegen 284° (KOSSEL, *H.* 13, 302). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser (aber doch leichter als Xanthin), viel leichter in heifsem. Löslich in NH_3, Salzsäure und Salpetersäure. Giebt mit Chlorwasser und NH_3 dieselbe Reaktion wie Xanthin: zeigt aber nicht die Xanthinprobe mit HNO_3 und Kali. In einer koncentrirten Paraxanthinlösung entsteht durch Natron (oder Kalilauge) ein aus langen, glänzenden Krystallflittern bestehender Niederschlag des Natrium- (oder Kalium-)salzes. Wird von $AgNO_3$ in salpetersaurer oder ammoniakalischer Lösung gelatinös oder flockig gefällt. In der salzsauren Lösung ereugt Pikrinsäure einen Niederschlag, der aus gelben Krystallflittern besteht. Paraxanthin wird durch Kupferacetat, Phosphorwolframsäure und Bleiessig + NH_3 gefällt, aber nicht durch $Hg(NO_3)_2$. Bildet mit $HgCl_2$ eine ziemlich schwer lösliche Verbindung. Wirkt auf den Organismus ganz ebenso giftig wie Xanthin oder Theobromin (SALOMON, *J. Th.* 1887, 49).

REGISTER.

REGISTER.

Bei der Benutzung des Registers ist Folgendes zu berücksichtigen. Bei Verbindungen eines Radikals mit Elementen ist das Element stets an das Ende des Namens gesetzt; bei Substitutionsprodukten geht das substituirende Element voran. C_2H_5J = Aethyljodid (nicht Jodäthyl); $C_2H_4Cl_2$ = Aethylenchlorid; C_2H_3Cl = Chloräthylen.

Sind mehrere Atome Wasserstoff in einer Verbindung durch Elemente oder Radikale vertreten, so erfolgt die Bezeichnung nach der Reihenfolge: Fl, Cl, Br, J, CN, NO_2, NH_2, Azo-, Oxy-, Thio-, Sulfo. $C_2H_4Cl.NO_2$ = Chlornitroäthan.

Schwefelverbindungen, welche durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel von sauerstoffhaltigen Körpern deriviren, sind stets Thioverbindungen benannt. Die Bezeichnung Sulfo- wurde für alle Schwefelsäurederivate reservirt.

Kommen in einer Verbindung mehrere Radikale vor, so wird immer das kohlenstoffärmere voran gestellt, und zwar stets das Alkoholradikal (C_nH_m) vor das Säureradikal ($C_nH_mO_o$). Bei Radikalen mit gleichem Kohlenstoffgehalt geht das wasserstoffärmere voran. $NH(C_3H_5).C_3H_7$ = Allylpropylamin. Bei isomeren Radikalen (Normal-Butyl, Isobutyl) kommt erst das primäre, dann das sekundäre und schliefslich das tertiäre Radikal. In zweifelhaften Fällen wird nach dem Alphabete geordnet.

Die Ester der Säuren suche man bei den Säuren. Nur solche Ester, die nicht bei den Säuren beschrieben sind, finden sich im Register.

Die Bezeichnung Mono ist, so weit es thunlich war, weggelassen. Die Bezeichnungen Alpha, Beta u. s. w. sind nicht bei der Einreihung der Namen ins Register berücksichtigt worden.

Berichtigungen zu Band I.

Seite 266 Zeile 12 v. o. statt: 16, 1582 lies: *B.* 16, 1582.
„ 841 „ 17 v. o. statt: $C_6H_8ClO_7$ lies: $C_6H_7ClO_7$.
„ 854 „ 12 v. u. statt: $C_8H_{12}N_2O_6$ lies: $C_6H_{12}N_2O_6$.
„ 1147 „ 16 v. u. statt: KORFF lies: KOREFF.
„ 1258 „ 17 v. o. statt: $C_8H_{16}N_4O_2$ lies: $C_8H_{16}N_4O_4$.
„ 1370 „ 10 v. o. statt: 304 lies: 364.
„ 1456 „ 14 v. u. statt: Verbindung lies: Cyanmethazonsäure; die (falsche) rationelle Formel ist zu ersetzen durch: $CN.C_3H_2(NO_2)NO$.
„ 1550 „ 12 v. u. statt: —propansäure lies: —propanmethylsäure.
„ 1557 Spalte III, ist einzuschalten: Epichlorhydrin 306.
„ 1563 „ III, statt: Jodstearidensäure 491 lies: —527 und statt: Jodstearinsäure 527 lies: —491.
„ 1569 „ I, Zeile 1 v. u. ist zu streichen.
„ 1571 „ I, Zeile 10—11 v. u. ist einzuschalten: Ortho-Kohlensäureäther 316.
„ 1578 „ I, zwischen Zeile 19 u. 20 v. o. ist einzuschalten: Terakonsäure 719.

Berichtigungen zu Band II.

Seite 33 Zeile 10 v. o. statt: 1,4,2-Dimethyläthylbenzol lies: 1,2-4-Dimethyläthylbenzol.
„ 66 „ 14 v. u. statt: 2-Bromäthyltoluol lies: Brom-2-Aethyltoluol.
„ 76 „ 20 v. o. statt: $C_9H_6J_4$ lies: $C_8H_6J_4$.
„ 86 „ 27 v. o. statt: $C_6H_7Br(NO_2)$ lies: $C_6H_4Br(NO_2)$.
„ 91 „ 12—13 v. u. statt: Quant. Bestimm. des o-Nitrotoluols (durch . . . lies: Quant. Bestimm. des p-Nitrotoluols im o-Nitrotoluol (durch . . .
„ 209 „ 25 v. o. statt: $C_{10}H_7Cl_2NSO$ lies: $C_{10}H_7Cl_2NSO_2$.
„ 253 „ 15 v. u. statt: JOPP, . . lies: JAPP.
„ 280 „ 10 v. u. nach: 1905). ist einzuschalten: vgl. WEGSCHEIDER, *B.* 23, 3200).
„ 295 „ 13 v. u. ist einzuschalten: Als Nebenprodukt bei der Einwirkung von $AlCl_3$ und Halogenalkylen auf Naphtalin (WEGSCHEIDER, *B.* 23, 3200).
„ 357 „ 11 v. o. statt: $C_{18}H_{12}Br_6PO$ lies: $C_{18}H_{12}Br_6N_3PO$.
„ 370 „ 8 v. u. statt: $C_{24}H_{41}NO_2$ lies: $C_{24}H_{41}NO$.
„ 400 „ 7—8 v. u. ist zu streichen; vgl. S. 401 Zeile 14—15 v. o.
„ 564 „ 25 v. o. statt: 143^0 lies: 243^0.
„ 564 „ 22 v. u. statt: $C_{11}H_{17}NO$ lies: $C_{12}H_{17}NO$.
„ 568 „ 9 v. o. ist einzuschalten: CLEVE, *B.* 20, 1099.
„ 636 „ 8 v. o. statt: $C_{13}H_{12}NO_2$ lies: $C_{13}H_{12}N_2O_2$.
„ 687 „ 30 v. u. Man berücksichtige die Berichtigung auf 2202.
„ 712 „ 13 v. o. statt: $C_{16}H_{10}N_8SO$ lies: $C_{16}H_{19}N_3SO$.
„ 719 „ 5—7 v. o. gehört auf S. 718 Z. 4—5 v. u.
„ 719 „ 23—24 v. u. ist zu streichen; vgl. S. 1177 Z. 24—25 v. u.
„ 723 „ 6 v. o. statt: $C_8H_{10}N_2O$ lies: $C_8H_{12}N_2O$.
„ 784 „ 18 v. o. statt: $(CH_3)_2C(SO_2.C_2H_5)_2$ lies: $(CH_3)_2C(SO_2.C_6H_5)_2$.
„ 872 „ 27 u. 32 v. o., S. 873 Z. 23 v. o. statt: . . . naphtsulfon lies überall: — naphtsulton.
„ 873 „ 18 v. o statt: Naphtosulfonsulfonsäure lies: Naphtsultonsulfonsäure.
„ 885 „ 5—7 v. o. der Satz: Der Methyläther zerfällt, ... SCHMID, *B.* 18, 572) gehört auf S. 881 Z. 12 v. u.

Seite 890 Zeile 9 v. o. statt: vgl. *B.* 21, . . lies: vgl. WITT, *B.* 21, . . .

,, 890 ,, 9—10 v. o. statt: (A., *B.* 20, 1427; 21, . . lies; WITT, *B.* 21, ...

,, 907 ,, 7 v. u. statt: 698 lies: 648.

,, 910 ,, 6 v. o. statt: 130⁰ lies: 30⁰.

,, 910 ,, 6 v. o. statt: 130⁰ lies: 30⁰.

,, 910 ,, 10 v. o. statt: 260⁰ lies: 360⁰.

,, 910 ,, 10 v. o. statt: 260⁰ lies: 360⁰.

,, 910 ,, 14 v. o. statt: 300⁰ lies: 360⁰.

,, 945 ,, 24—27 Beide Diacetate sind identisch.

,, 976 ,, 5 v. u. und 14 v. u. statt: 22 lies: 24.

,, 976 ,, 17 v. u. statt: 153⁰ lies: 133⁰.

,, 979 ,, 1 v. u. ist einzuschalten: Beim Kochen von Piperonylaldoxim mit Essigsäureanhydrid (MARCUS, *B.* 24, 3657).

,, 1017 ,, 2 v. u. statt: Tribromoxyhydrochinon lies: Tribromoxychinon.

,, 1137 ,, 33 v. u. statt: *Bl.* 7, 100 lies: *Bl.* 7, 106.

,, 1142 ,, 13 v. u. statt: 119⁰ lies: 149⁰.

,, 1145 ,, 27 v. u. statt: 77, 99 lies: 77, 91.

,, 1156 ,, 5 v. o. statt: 95, 34 lies: 95, 341.

,, 1158 ,, 3 v. o. statt: *B.* 6, . . lies: *B.* 7, . . .

,, 1158 ,, 30 v. u. ist einzuschalten: ORNDORFF, WHITE, *Ph. Ch.* 12, 68.

,, 1182 ,, 29 v. u. statt: *J.* 1876, 66 lies: 1877, 66.

,, 1208 ,, 7 v. u. statt: 33, 281 lies: 33; 281 und statt: TERCHMANN lies: TRECHMANN.

,, 1210 ,, 7 v. o. statt: *B.* 13, . . . lies: *R.* 13, . . .

,, 1211 ,, 15—16 v. o. Der Satz: Aus Brombenzol, ... KLASON, *J. pr.* [2] 35, 83) gehört auf S. 1215 Z. 15 v. u.

,, 1212 ,, 2 v. u. statt: C_7H_5Cl lies: C_2H_5Cl.

,, 1215 ,, 15 v. u. ist einzuschalten: Aus Cyanurchlorid, Brombenzol oder besser Jodbenzol (KRAFFT, *B.* 22, 1760) und Natrium (KLASON, *J pr.* [2] 35, 83).

,, 1217 ,, 11 v. o. statt: *A.* 115, 84 lies: *A.* 115, 183.

,, 1220 ,, 1 v. o. ist zweimal (in der Formel) statt: Cl . . . Cl_2 zu setzen.

,, 1222 ,, 7 v. o. statt: 1869, 100 lies: 1869, 109.

,, 1222 ,, 16 v. u. statt: LANDOLC lies: LANDOLT.

,, 1228 ,, 13—16 v. o. statt: $C_{14}H_8J_2O_7 = [C_6H_4(JO_2).CO]_2O$ lies: $C_{14}H_8J_2O_5 = [C_6H_4(JO).CO]_2$. Der Abschnitt Z. 13—16 gehört zu o-Jodosobenzoësäure auf S. 1226 Z. 15—16 v. u.

,, 1235 ,, 7 v. u. statt: [2] lies: [3].

,, 1242 ,, 15 v. o. (Amid) statt: 63⁰ lies: 197—198⁰.

,, 1291 ,, 22 v. u. statt: 138⁰ lies: 128⁰.

,, 1296 ,, 22 v. o. statt: BBACKETT lies: BRACKETT.

,, 1296 ,, 27 v. u. statt: Neutralisiren lies: Kochen mit Alkalien.

,, 1298 ,, 16 v. o. statt: GRÄBE lies: OFFERMANN.

,, 1351 ,, 20 v. u. statt: *Am.* 40 . . lies: *Am.* 10.

,, 1355 ,, 31 v. u. statt: $CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2)_2.SO_3H$ lies: $CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$.

,, 1376 ,, 23 v. o. statt: GATTEMANN lies: GATTERMANN.

,, 1390 ,, 29 v. u. nach: JANNASCH ist einzuschalten: WEILER.

,, 1392 ,, 30 v. u. statt: Phenyl-γ-Valeriansäure lies: γ-Brom-δ-Phenylvaleriansäure.

,, 1397 ,, 10 v. u. statt: $C_{12}H_{18}N_2O_2$ lies: $C_{12}H_{14}N_2O_2$.

,, 1437 ,, 9 v. u. statt: 2171 lies: 2172.

,, 1453 ,, 22 v. o. statt: Naphtonitrisulfonsäure lies: Naphtonitrilsulfonsäure.

,, 1539 ,, 28 v. u. statt: $AgO.C_6H_4.CO_2$. lies: $AgO.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2$.

,, 1542 ,, 7 v. u. statt: 103, . . lies: *A.* 103, . . .

,, 1594 ,, 20 v. u. statt: *B.* 285, . . lies: *A.* 285, ...

,, 1663 ,, 9 v. u. statt: *B.* 27, . . lies: *B.* 16, . . .

,, 1666 ,, 2 v. o. statt: $(CH_3).C_6H_2$ . . lies: $(CH_3)_3.C_6H_2$ . . .

,, 1676 ,, 13 v. u. statt: 254 lies: 1254.

,, 1679 ,, 14 v. u. und S. 2145 Spalte II Z. 14 v. u. statt: Dimethylcumarinsaure lies: Dimethylcumarilsäure.

,, 1696 ,, 2 v. u. statt: *J.* [2] 38, . . lies: [2] 28, . . .

,, 1696 ,, 28 v. u. statt: 110⁰ lies: 111⁰.

,, 1715 ,, 12 v. u. statt: 160⁰ lies: 116⁰.

,, 1718 ,, 2 v. u. statt: 144⁰ lies: 244⁰.

,, 1721 ,, 17 v. u. statt: $C_{14}H_{10}O$ lies: $C_{17}H_{12}O$.

,, 1741 ,, 19 v. u. statt: keine Färbung lies: eine Gelbfärbung (WEGSCHEIDER, *M.* 16, 125).

,, 1742 ,, 9 v. o. statt: keine Färbung lies: eine Gelbfärbung (WEGSCHEIDER, *M.* 16, 100).

Seite 1748 Zeile 29 v. u. statt: 229 lies: 224.
„ 1792 „ 17 v. o. statt: 125 lies: 25.
„ 1792 „ 24 v. u. statt: *A.* 163, . . lies: *A.* 164, . . .
„ 1801 „ 1 v. o. und S. 2157 Spalte III. Z. 22 v. u. statt: Kresoxäthylphtalamid lies: Kresoxäthylphtalimid.
„ 1826 „ 28 v. o. statt: *B.* 20, . . lies: *B.* 21, . . .
„ 1852 „ 23 v. o. statt: *B.* 20, . . lies: *B.* 21, . . .
„ 1853 „ 20 v. u. zwischen: Ester liefert. — Kleine . . . ist einzuschalten: Schmelzp.: 335,5°. — Ca.$C_{10}H_8O_4 + 3^1/_2 H_2O$.
„ 1894 „ 12 v. u. statt: 2101 lies: 2103.
„ 1906 „ 14 v. o. statt: $C_{19}H_{10}O$ lies: $C_{17}H_{12}O$.
„ 1906 „ 19 v. o. ist zu streichen.
„ 1909 „ 2 v. o. statt: $C_{14}H_{10}O$ lies: $C_{17}H_{12}O$.
„ 1943 „ 18—19 v. o. statt: Triopianid lies: Opiansäureanhydrid.
„ 1974 „ 18 v. u. statt: 97—98° lies: 197—198°.
„ 1981 „ 17 v. o. statt: Diphenyläthenondimethylsäure lies: Diphenylbutenondimethylsäure.
„ 1985 „ 10, 15, 22 v. u. statt: . . . . diiminophtaleïn lies überall: . . . . diiminophenolphtaleïn.
„ 1989 „ 17 v. o. ist in der Figur statt: C—O—C zu setzen C—O—CO.
„ 1994 „ 6 v. o. statt: Methyläther . . . lies: 4-Methyläther . . . .
„ 1994 „ 26 v. u. statt: 165—166° lies: 160—161°.
„ 1995 „ 26 v. o. nach: Gelbfärbung ist einzuschalten: und milchige Trübung.
„ 1996 „ 16 v. o. ist einzuschalten: Schmelzp.: 169° (nicht kor.) (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 351).
„ 1997 „ 14 v. o. statt: 3-Methyläther . . . lies: 4-Methyläther . . . .
„ 2011 „ 21 v. o. statt: schmilzt oberhalb 300° . . . lies: schmilzt bei 345—350° (PECHMANN, *A.* 264, 295).
„ 2023 „ 10—13 v. o. ist zu streichen: vgl. Bd. III, S. 282 Z. 6—14 v. u.
„ 2026 „ 1 v. o. statt: Desylmalonsäureester lies: Desylenmalonsäureester.
„ 2059 „ 19 v. o. statt: $C_{20}H_{20}O_7$ lies: $C_{20}H_{22}O_7$. Diese Säure gehört auf S. 2055.
„ 2082 „ 16 v. u. statt: 175,5°— lies: 177,5—178,5°.
„ 2140 Spalte I ist einzuschalten: Dibiphenylenäthen 303.
„ 2153 „ III, Zeile 21—22 v. o. ist einzuschalten: Hexahydroanthranilsäure 1127.
„ 2153 „ III, „ 22 v. o. statt: 1125 lies: 1126.
„ 2154 „ II. ist einzuschalten: Hydranisoïn 1118.
„ 2163 „ III. statt: Naphtonitrilsulfonsäure 1853 lies: . . . . 1453.
„ 2169 „ I. einschalten: Oxybenzoësäure 1523.
„ 2169 „ II. ist einzuschalten: Oxyhydrocarbostyril 1577.
„ 2170 „ III, Zeile 17 v. u. statt: 664 lies: 662.
„ 2188 „ I. statt: Tribromoxyhydrochinon lies: Tribromoxychinon.
„ 2196 Zeile 25—27 v. o. gehört auf S. 2204.
„ 2196 „ 14 v. o. statt: 840 lies: 841.
„ 2196 „ 32 v. o. statt: 959 lies: 955.
„ 2197 „ 7 v. o. statt: 17 v. u. lies: 17 v. o.
„ 2197 „ 29 v. u. statt: 10 v. u. lies: 10 v. o.
„ 2198 „ 4 v. o. statt: 1509 lies: 1569.
„ 2198 „ 8 v. o. statt: 1 v. o. lies: 12 v. u.
„ 2198 „ 17 v. o. statt: 1576 lies: 1578.
„ 2199 „ 26 v. o. statt: . . . Seite 63 Zeile 63 v. o. lies: . . . Seite 63 Zeile 9 v. o.
„ 2199 „ 26 v. o. statt: 63 v. o. lies: 9 v. o.
„ 2199 „ 20 v. u. statt: C_8H_6J lies: $C_9H_6J_4$ muss es heifsen: $C_9H_6J_4$ lies: $C_8H_6J_4$.
„ 2200 „ 19 v. o. statt: 212 lies: 209.
„ 2200 „ 9 v. u. statt: $C_{18}H_{12}Br_6N_3O$ lies: $C_{18}H_{12}Br_6N_3PO$.
„ 2201 „ 4 v. o. statt: 7—8 lies: 7—8 v. u.
„ 2201 „ 12 v. o. statt: *A.* 289 lies: *A.* 239.
„ 2202 „ 16 v. o. statt: 632 lies: 636.
„ 2202 „ 32 v. u. statt: S. 691, . . . lies: 687 . . .
„ 2202 „ 22 v. u. statt: 23—24 lies: 23—24 v. u.
„ 2204 „ 26 v. u. statt: 977 lies: S. 979.
„ 2204 „ 12 v. o. statt: $C_6H_4O_8$ lies: 648.
„ 2204 „ 26 v. u. statt: 977 lies: 979.
„ 2206 „ 18 v. o. und S. 1313 Z. 24 v. u. statt: $C_{17}H_{20}N_2O_4$ lies: $C_{19}H_{20}N_2O_4$.
„ 2206 „ 29 v. o. statt: 1352 lies: 1351.

Seite 2206 Zeile 10 v. u. und S. 1397 Z. 13 v. u. statt: $C_{12}H_{12}N_2O_2$ lies: $C_{12}H_{14}N_2O_2$.

„ 2206 „ 12 v. u. statt: Phenyl-γ-Brom-δ-Valeriansäure lies: γ-Brom-δ-Phenylvaleriansäure.

„ 2208 „ 12 v. o. statt: 1662 lies: 1666, . .

Berichtigungen zu Band III.

Seite 3 Zeile 11 v. u. statt: *A.* 75, . . lies: *A.* 70, . . .

„ 3 „ 12 v. u. statt: 180 lies: 129.

„ 4 „ 15 v. o. statt: 654 lies: 354.

„ 4 „ 23—24 v. u. statt: ROUDAULT lies: BOUDAULT.

„ 5 „ 29 v. o. statt: Kali lies: Ammoniak.

„ 5 „ 31 v. o. statt: Benzylidenstadiphenyloxäthylamin lies: Benzylidendiphenyloxäthylamin.

„ 7 „ 10 v. u. statt: C_7H_5O lies: C_7H_6O.

„ 8 „ 11 v. o. statt: Benzylidendithiomethyläther lies: Benzylidendithiodimethyläther.

„ 8 „ 24 v. o. statt: Benzylidenisoamyläther lies: Benzylidendiisoamyläther.

„ 11 „ 1—4 v. u. sind zu streichen; vgl. Bd. II, S. 1416 Z. 12 v. u.

„ 16 „ 3 v. u. lies: o-Aminobenzaldehyd.

„ 18 „ 21—22 v. u. gehört auf S. 16 Z. 5 v. u.

„ 18 „ 20 v. o. statt: *B.* 19, 1520; 16, 366 lies: *B.* 19, 366; 18, 1520.

„ 27 „ 7 v. o. statt: *J. pr.* [2] 35 . . . lies: *J. pr.* 35, . . .

„ 27 „ 29 v. o. statt: Schütteln lies: Erwärmen.

„ 27 „ 27 v. u. statt: $C_{35}H_{29}N_2.OH + C_7H_6O_2$ lies: $C_{35}H_{29}N_2.C_7H_5O_2$.

„ 27 „ 26 v. u. statt: $C_{35}H_{39}N_2.OH + 2C_7H_6O_2$ lies: $C_{35}H_{29}N_2.C_7H_5O_2 + C_7H_6O_2$.

„ 28 „ 24 v. o. statt: Benzylideniminosulfonsäure lies: Benzylidenaminosulfonsäure.

„ 28 „ 5 v. u. statt: *G.* 29 . . . lies: *G.* 24 . . .

„ 30 „ 3 v. u. statt: $C_{15}H_{14}N$ lies: $C_{15}H_{15}N$.

„ 31 „ 13 v. u. statt: p-Nitrobenzylidenaminodiphenylmethan lies: p-Nitrobenzyliden-o-Amino. . . .

„ 34 „ 15 v. u. statt: Dacetylderivat lies: Diacetylderivat.

„ 42 „ 6 v. o. statt: oder H_2SO_4 lies: oder HJ.

„ 42 „ 7 v. o. ist einzuschalten: Beim Vermischen von α-Benzaldoxim, gelöst in Aether, mit verd. H_2SO_4 im Kältegemisch, entsteht öliges α-Benzaldoximsulfat, das aber schon unter 0° in β-Benzaldoximsulfat übergeht.

„ 43 „ 12 v. u. statt: $C_6H_5.\overbrace{CH.N}^{O}.C_2H_5$ lies: $C_6H_5.\overbrace{CH.N}^{O}.C_2H_5$.

„ 45 „ 5 v. o. statt: *B.* 52, . . lies: *B.* 22, . . .

„ 50 „ 1 v. u. statt: *B.* 284, . . lies: *A.* 284, . . .

„ 53 „ 16 v. u. statt: 108—100° lies: 108—110°.

„ 54 „ 4 v. u. statt: GEBHARDT lies: GERHARDT und statt: *B.* 38, . . liess: *A.* 38, . . .

„ 68 „ 20 v. u. statt: 2093 lies: 2033.

„ 69 „ 33 v. u. statt: $C_{53}H_{42}N_2O_6$ lies: $C_{53}H_{42}N_2O_9$.

„ 69 „ 24 v. u. statt: $C_{48}H_{39}NO_6$ lies: $C_{48}H_{39}NO_{10}$.

„ 70 „ 18 v. u. statt: Methylester lies: Methyläther.

„ 71 „ 31 v. u. statt: β-Trithiosalicylaldehyd**di**benzoat lies: β-Trithiosalicylaldehyd**tri**benzoat.

„ 71 „ 20 v. u. statt: Jahresb. 24, . . . lies: 25, . . .

„ 72 „ 20 v. u. ist einzuschalten: Schmilzt gegen 113°.

„ 74 „ 6—7 v. o. statt: $(OH.C_6H_4.CH:C.C_6H_2.NH_2)_2S$ lies: $(OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_4CH_2)_2S$.

„ 74 „ 15 v. o. statt: $C_{11}H_{16}N_4O$ lies: $C_{11}H_{16}N_4O_3$.

„ 75 „ 13—18 v. o. ist eine ausführlichere Wiederholung der in Bd. II, S. 1750 als Methoxylmandelsäurenitril beschriebenen Verbindung.

„ 75 „ 19—24 v. o. ist eine ausführliche Wiederholung von Bd. II, S. 1750 Z. 26 bis 29 v. o.

„ 75 „ 25—28 v. o. ist eine Wiederholung von Bd. II, S. 1543 Z. 19—21 v. o.

„ 76 „ 7 v. o. statt: $C_{11}H_{18}N_8S$ lies: $C_{11}H_{18}N_8SO$.

Seite 78 Zeile 14 v. o. statt: $C_{14}H_6N_2O_7$ lies: $C_{14}H_8N_2O_7$.

„ 80 „ 4 v. u. statt: 98—99° lies: 95—97°.

„ 81 „ 6 v. o. statt: Salicylaldoxim lies: m-Oxybenzaldoxim.

„ 81 „ 15 v. o. statt: Nitrosalicylaldoxim lies: Nitro-m-Oxybenzaldoximmethyläther $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CH:N.OH$.

„ 81 „ 32 v. o. ist hinter 63 einzuschalten: , 213.

„ 82 „ 5 v. o. statt: 286 lies: 268.

„ 83 „ 8 v. o. statt: 195° lies: 135°.

„ 86 „ 15 v. o. ist einzuschalten: *B.* 28, 2410).

„ 86 „ 26 v. u. statt: Bach lies: Lach.

„ 87 „ 4 v. u. statt: Tolylderivat lies: p-Tolylderivat.

„ 88 „ 17 v. o. statt: $C_9H_{11}NO$ lies: $C_9H_{11}NO_2$.

„ 88 „ 29 v. o. statt: Methylphenol-Methylal (2) lies: Methylphenol-Methylal (3).

„ 91 „ 13 v. u. statt: Phenäthylal lies: Phenäthylonal.

„ 91 „ 15 v. u. statt: 187° lies: 189°.

„ 93 „ 14 v. o. statt: *B.* 18, . . lies: *B.* 19, . . .

„ 99 „ 27—29 v. u. gehört auf S. 100 Z. 9—10 v. u.

„ 99 „ 29 v. o. statt: 5-Aethoxylnitrosalicylaldehyd $C_9H_9NO_5 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)(OH).CHO$ lies: Diäthyläthernitrooxysalicylaldehyd $C_{11}H_{13}NO_5 = (C_2H_5O)_2.C_6H_2(NO_2).CHO$.

„ 99 „ 30 v. o. statt: Aethoxylsalicylaldehyd lies: Diäthyläthergentisinaldehyd.

„ 100 „ 18 v. o. ist einzuschalten: In der Asa foetida (Schmidt, *B.* 19 [2] 705).

„ 100 „ 32 v. o. statt: 2039 lies: 2093.

„ 101 „ 7 v. o. statt: 1120 lies: 1129.

„ 103 „ 11 v. u. statt: 186, . . lies: 286, . . .

„ 105 „ 1 v. u. statt: $(C_{13}H_8NO_3Cl)_2$ . . lies: $(C_{13}H_{18}NO_3Cl)_2$ . . .

„ 106 „ 3 v. o. statt: $C_{13}H_8NJO_3$ lies: $C_{13}H_{18}NJO_3$.

„ 114 „ 9 v. u. statt: *A.* 282, . . lies: *A.* 281, . .

„ 115 „ 17 v. o. statt: 46° lies: 40°.

„ 120 „ 16 v. u. statt: $C_6H_5Cl_3O$ lies: $C_8H_5Cl_3O$.

„ 123 „ 27 v. o. statt: 228 lies: , 2008.

„ 127 „ 20 v. o. statt: Acetophenonacetchloranilid lies: Acetophenonacet-m-Chloranilid.

„ 140 „ 7 v. o. ist einzuschalten: Beim Kochen von Benzoylcrotonsäure mit Barytwasser (Pechmann, *B.* 15, 891). $C_{11}H_{10}O_3 + 2H_2O = C_9H_{10}O + C_2H_4O_4$ (Glyoxylsäure).

„ 144 „ 2 v. o. statt: Flüssig lies: Schmelzp.: 27° (Kolb, *A.* 291, 285).

„ 154 „ 26 v. o. statt: 1,3-Dimethyl-4¹-Propanonphen lies: 1,3-Dimethyl-4¹-Propylonphen.

„ 156 „ 6 v. u. statt: 325 lies: 3215.

„ 175 „ 17 v. o. statt: Feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — lies: Feine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

„ 193 „ 29 v. u. statt: Benzoylphenon lies: Benzoylphenol.

„ 194 „ 4 v. u. statt: $C_{21}H_{19}NO_2.C_{14}H_{12}NO_2.C_7H_7$ lies: $C_{21}H_{19}NO_2 = C_{14}H_{12}NO_2.C_7H_7$.

„ 195 „ 6 v. o. statt: 2454 lies: 1454.

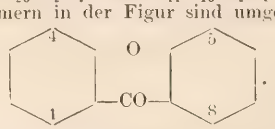
„ 196 „ 23 v. u. ist einzuschalten: Behr, Dorp, *B.* 7, 399;

„ 199 „ 3 v. o. statt: 338 liess: 330.

„ 202 „ 30 v. u. statt: Trinitrooxybenzophenon lies: Trinitrotrioxybenzophenon.

„ 203 „ 11 v. o. statt: $C_{14}H_{20}Br_2O_4$ liess: $C_{11}H_{10}Br_2O_4$.

„ 205 „ 5 v. o. die Nummern in der Figur sind umgekehrt zu schreiben:



„ „ „ 12 v. o. die Aufschrift 3,6-Dioxyanthon gehört höher S. 205 Z. 5 v. o.

„ 205 „ 21 v. u. statt: 325 lies: 430.

„ 206 „ 15 v. o. statt: $C_{17}H_{14}O_4 = C_2H_3O_2.C_{13}H_6O.OC_2H_5$ lies: $C_{17}H_{14}O_5 = C_2H_3O_2.C_{13}H_6O_2.OC_2H_5$.

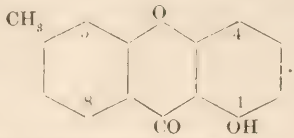
„ 206 „ 6—12 v. u. gehört auf S. 205 Z. 6—11 v. o.

„ 212 „ 23 v. u. statt: *Am.* 17, 503 lies: *Am.* 17, 563.

„ 216 „ 3 v. o. statt: 4-Methylxanthon lies: 3-Methylxanthon.

„ 216 „ 3 v. o. statt: 4-Methyldiphenylenketonoxyd (1^2) lies: 4-Methyldiphenylenketonoxyd (2^1).

Seite 216 Zeile 5 v. o. in der Figur sind O und CO verwechselt worden (vergl. S. 205); die richtige Figur ist:



„ 216 „ 9 v. o. statt: Hydrochinon lies: Hydrochinoncarbonsäure.

„ 217 „ 5 v. u. statt: Diäthylcarbobenzoësäure lies: Diäthylcarbobenzonsäure. Ebenfalls sind die Namen sämmtlicher zur Classe der Diäthylcarbobenzonsäure gehörenden Säuren (s. Bd. II, S. 1476—1477) entsprechend umzuändern).

„ 221 „ 24—25 v. o. ist zu streichen; vgl. S. 220 Z. 1—2 v. o.

„ 224 „ 5 v. o. statt: $\begin{array}{l} C_6H_5.C.N \\ C_6H_5.C.S \end{array}\!\!>\!C.NH_2$ lies: $\begin{array}{l} C_6H_5.C.N \\ C_6H_5.C.NH \end{array}\!\!>\!C.SH.$

„ 225 „ 22 v. u. statt: Cumial lies: Cuminal.

„ 226 „ 24 v. u. statt: $C_{11}H_5Cl_3S_2$ lies: $C_{14}H_5Cl_3S_2$.

„ 227 „ 8 v. u. lies: Hexamethoxyldesoxybenzoïn.

„ 227 „ 25 v. o. statt: 113° lies: 119°.

„ 228 „ 23 v. o. statt: 110° lies: 111°.

„ 230 „ 16 v. o. statt: 1238 lies: 1231.

„ 233 „ 10 v. u. statt: $C_{15}H_{12}N_2O_4$ lies: $C_{15}H_{12}N_2O_5$.

„ 234 „ 4 v. o. statt: 2,7-Dimethylxanthon lies: 3,6- . . . .

„ 234 „ 28 v. u. statt: Methylidenbenzylketon lies: Methyldibenzylketon.

„ 234 „ 5 v. o. in der Figur sind die Zahlen 5 und 8 verwechselt worden (vergl. die Figur auf S. 205).

„ 234 „ 18 v. u. statt: 324—336° lies: 323—324°.

„ 237 „ 19 v. u. statt: 18 lies: 187.

„ 238 „ 10 v. o. statt: 531° lies: 331°.

„ 242 „ 23 v. o. statt: $C_{23}H_6N_2O_5$ lies: $C_{13}H_6N_2O_5$.

„ 245 „ 9 v. o. ist einzuschalten: *B.* 13, 1599.

„ 246 „ 14 v. o. ist zu streichen: (Verbindung $C_{14}H_{10}O$ . . .).

„ 246 „ 5 v. u. statt: $C_{15}H_{13}N_2O$ lies: $C_{15}H_{13}NO$.

„ 247 „ 1—5 v. u. Ist identisch mit α-Benzoylcumaron S. 723; beide Abschnitte sind daher zu vereinigen.

„ 247 „ 13 v. o. statt: $C_{22}H_{16}O_2$ lies: $C_{22}H_{16}O_3$.

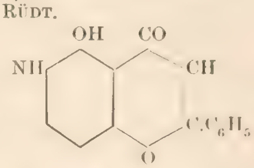
„ 248 „ 1 v. o. statt: 2-Brom-α-Cumarylphenolketon lies: 2-Brom-α-Cumarylphenylketon.

„ 248 „ 25 v. u. statt: Dioxyflavon $C_{15}H_{10}O_4$ = ... lies: Benzalanhydroglykogallol

$$(OH)_2.C_6H_2\!<\!\begin{array}{c} O \\ CO \end{array}\!>\!C:CH.C_6H_5 + H_2O.$$

„ 248 „ 23 v. u. statt: Riedt lies: Rüdt.

„ 248 „ 25 v. u. statt der Formel:



ist zu setzen: $(OH)_2.$

$$C_6H_2\!<\!\begin{array}{c} O \\ CO \end{array}\!>\!C:CH.C_6H_5 + H_2O.$$

„ 249 „ 8 v. o. statt: *B.* 2, . . . lies: *B.* 21, . . .

„ 251 „ 17 v. u. statt: Diphenylcyclopenton lies: Diphenylcyclopentan.

„ 251 „ 12 v. u. statt: β-Benzoylhydrozimmtsäure lies: Diphenyldioxyglutarsäure.

„ 252 „ 6 v. o. statt: 162—163° lies: 175° (Japp, Lander, *Soc.* 71, 131).

„ 253 „ 5 v. o. statt: $\begin{array}{l} C_6H_5.C \;\text{———}\; CH.CO \\ C_6H_5.C(OH).CH_2.CH_2 \end{array}$ lies: $\begin{array}{l} C_6H_5.C \;\text{———}\; CH \\ C_6H_5.C(OH).CH(CH_3) \end{array}\!\!>\!CO.$

„ 253 „ 21 v. o. statt: $\begin{array}{l} C_6H_5.C:CH.CH_2.CO \\ C_6H_5.C(OH).CH_2.CH_2 \end{array}$ lies: $\begin{array}{l} C_6H_5.C \;\text{———}\; C(CH_3) \\ C_6H_5.C(OH).CH(CH_3) \end{array}\!\!>\!CO.$

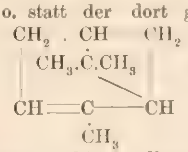
„ 253 „ 24 v. o. statt: $\begin{array}{l} C_6H_5.C = CH.CO \\ C_6H_5.C(OH).CH_2.CH_2 \end{array}\!\!>\!CH_2$ lies: $\begin{array}{l} C_6H_5.C \;\text{———}\; CH \\ C_6H_5.C(OH).CH(C_2H_5) \end{array}\!\!>\!CO.$

„ 253 „ 10 v. u. statt: $\begin{array}{l} C_6H_5.C:CH.CO.CH_2.CH_2 \\ C_6H_5.C(OH).CH_2.CH_2.CH_2 \end{array}\!\!>\!CH_2$ lies: $\begin{array}{l} C_6H_5.C \;\text{———}\; CH \\ C_6H_5.C(OH).CH(C_5H_{11}) \end{array}\!\!>\!CO.$

„ 253 „ 10 v. u. statt: Amylanhydroacetylbenzil lies: Amylanhydroacetonbenzil.

Seite 254 Zeile 10 v. o. statt: 54) lies: 541).
„ 256 „ 3 v. o. statt: 66—58° lies: 66—68°.
„ 256 „ 24 v. u. statt: 203° lies: 206°.
„ 259 „ 23 v. u. statt: 145° lies: 165°.
„ 261 „ 27 v. u. statt: $C_{30}H_{10}Br_4O_4$ lies: $C_{20}H_{10}Br_4O_4$.
„ 261 „ 21 v. o. statt: 200° lies: 260°.
„ 263 „ 15 v. o. statt: Dinaphtylenketonoxyddisulfonsäure lies: Dinaphtylenketonoxydsulfonsäure.
„ 263 „ 14 v. u. statt: 175° lies: 210°.
„ 265 „ 19 v. u. statt: $C_{28}H_{28}O$ lies: $C_{28}H_{24}O$.
„ 266 „ 19 v. u. statt: 162° lies. 262°.
„ 268 „ 23—27 v. o. der Abschnitt: „Bei einstündigem Stehen . . . . . durch Essigsäure gehört auf S. 269 Z. 27 v. o.
„ 272 „ 2 v. o. statt: 110° lies: 114°.
„ 274 „ 8 v. o. statt: 76° lies: 46°.
„ 275 „ 12 v. o. statt: $CCl_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle CCl_2$ lies: $C_6Cl_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle CCl_2$.
„ 276 „ 12 v. o. statt: $C_{18}H_{18}Br_2O_3$ lies: $C_{18}H_8Br_2O_3$.
„ 279 „ 26 v. o. statt: *B.* [3] . . . . lies: *Bl.* [3] . . . .
„ 279 „ 12 v. u. statt: 801 lies: 80.
„ 280 „ 10 v. o. statt: $C_{16}H_{16}O_2$ lies: $C_{16}H_{14}O_2$. Der Abschnitt S. 280 Z. 10—17 v. o. gehört auf S. 297 Z. 1 v. u.
„ 281 „ 28 v. u. statt: Dehydracetondibenzil lies: Anhydroacetondibenzil.
„ 281 „ 17 v. o. Der Satz: „Mit sehr . . . . (s. u.)“ ist zu streichen.
„ 283 „ 1 u. 15 v. o. statt: Aethyldibenzil $C_{30}H_{24}O_4$ lies: Aethyldibenzoïn $C_{30}H_{26}O_4$.
„ 283 „ 13 v. o. statt: Acetyläthyldibenzil lies: Acetyläthyldibenzoïn.
„ 283 „ 29 v. o. statt: $C_{14}H_{10}N_2$ lies: $C_{14}H_{10}O_2$.
„ 283 „ 1 v. o. statt: $C_{30}H_{24}O_4$ lies: $C_{30}H_{26}O_4$.
„ 283 „ 4—10 v. o. ist ganz zu streichen; vgl. JAPP, *Soc.* 71, 297. Statt dessen ist Z. 10. v. o. einzuschalten: Kleine, monokline Tafeln (aus Alkohol).
„ 284 „ 25 v. o. statt: $C_{16}H_6N_6$ lies: $C_{16}H_{16}N_6$.
„ 287 „ 13 v. o. statt: $3NH_3$ lies: $2NH_3$.
„ 299 „ 6 v. u. statt: $C_{21}H_{24}O_4$ lies: $C_{31}H_{24}O_4$.
„ 300 „ 25 v. o. statt: Bis-p-Methophenylenbutandion(1,4) lies: Bis-p-Methophenylbutandion(1,4).
„ 301 „ 6 v. u. statt: Bis-2,4-Dimethophenyläthandion lies: Bis-2,4-Dimethophenylbutandion.
„ 302 „ 13 v. u. statt: $C_{15}H_9Cl_2O_2$ lies: $C_{15}H_9ClO_2$.
„ 308 „ 11 v. o. statt: $C_{27}H_{24}O_4 = C_{25}H_{21}O_2.OC_2H_3O$ lies: $C_{27}H_{26}O_4 = C_{25}H_{23}O_2.OC_2H_3O$.
„ 308 „ 20 v. u. statt: $C_{28}H_{22}O_2$ lies: $C_{28}H_{22}N_2$.
„ 309 „ 20—21 v. u. ist in der Strukturformel des Bidesyls der Punkt zwischen den . . . CO.CO . . . zu streichen.
„ 311 „ 19 v. o. ist in der Formel des Dibenzoylstilbens der Punkt zwischen . . . CO. CO . . . zu streichen.
„ 312 „ 5 v. o. Der Satz: Bei 3stündigem Erhitzen (. . . *A.* 284, 12.).“ ist zu streichen (vgl. S. 224 Z. 4 v. o.).
„ 314 „ 19 u. 20 v. o. statt: 271 lies: 275.
„ 315 „ 16 v. o. statt: Allylformiat lies: Aethylformiat.
„ 317 „ 16 v. u. statt: $C_{20}H_{16}O_4$ lies: $C_{20}H_{16}O_6$.
„ 319 „ 4 v. u. ist einzuschalten: Schmelzp.: 192—193°.
„ 321 „ 25 v. o. ist einzuschalten: Schmelzp.: 79°.
„ 322 „ 17 v. o. statt: $C_{32}H_{22}O_4$ lies: $C_{33}H_{22}O_4$.
„ 324 „ 6 v. o. ist einzuschalten: Schmelzp.: 166°.
„ 324 „ 19 v. o. statt: 83° lies: 88°.
„ 332 „ 23 v. o. statt: $\begin{matrix}CH.CO.CHCl\\ \vdots\\ CH.CO.CHCl\end{matrix}$ lies: $\begin{matrix}CCl.CO.CHCl\\ \vdots\\ CH.CO.CHCl\end{matrix}$.
„ 338 „ 16 v. o. statt: 260 lies: 160.
„ 338 „ 23 v. u. statt: $C_6Cl_2BrO_2$ lies: $C_6Cl_2Br_2O_2$.
„ 348 „ 26 v. u. statt: 39, . . lies: 30, . . .
„ 351 „ 3 v. u. statt: $C_{20}H_{14}Cl_2O_2$ lies: $C_{20}H_{14}Cl_2O_4$.
„ 351 „ 28 v. u. statt: 112° lies: 122—123°.
„ 352 „ 6 v. o. statt: *Am.* 17, 504 lies: *Am.* 17, 595.
„ 358 „ 27 v. u. statt: C_7H_4ClBrO lies: $C_7H_4ClBrO_2$.

Seite 365 Zeile 7 v. u. statt: $C_{10}H_{31}NO_2$ lies: $C_{10}H_{18}NO_2$.
„ 370 „ 15 v. o. statt: γ-Naphtalidinsulfonsäure lies: 1,4-Naphtalidinsulfonsäure.
„ 372 „ 11 v. o. statt: 249 lies: 240.
„ 380 „ 14 v. o. statt: + Br_2 lies: + Br.
„ 380 „ 9 u. 12 v. o. statt: C_9H_6BrNO lies: $C_9H_6Br_2NO$.
„ 384 „ 28 v. u. statt: $C_{10}H_6JNO_2 + 2\,H_2O = C_{10}H_5JO{:}N.OH + 2\,H_2O$ lies: $C_{10}H_6JNO_3 + 2\,H_2O = C_{10}H_5JO_2{:}N.OH + 2\,H_2O$.
„ 386 „ 7 v. o. statt: 1851, . . lies: 1861, . . .
„ 386 „ 11 v. o. statt: 2334 lies: 2234.
„ 386 „ 20 v. u. statt: (3,4) lies: (2,3).
„ 391 „ 31 v. u. statt: 450 g lies: 45 g.
„ 392 „ 14 v. o. statt: Nitrotetrahydronaphtochinon lies: Nitrotetrahydronaphtochinon-anilid.
„ 403 „ 19 v. u. statt: 104,5—105,5° lies: 164,5—165,5°.
„ 412 „ 9 v. o. statt: $C_{28}H_{17}N_3O_{13} = C_{14}H_2O_2(OH)_4(NH_2)_2.O.C_{14}H_2O_3(OH)_3.NH_2$ lies: $C_{28}H_{17}N_3O_{12} = C_{14}H_2O_2(OH)_4(NH_2)_2.O.C_{14}H_2O_2(OH)_3.NH_2$
„ 433 „ 6 v. o. statt: 144° liess: 143°.
„ 437 „ 18 u. 32 v. u., sowie S. 438 Z. 18 u. 29 v. u. liess überall: *A.* 240 statt: *A.* 241.
„ 446 „ 28 v. u. statt: JAPP, *Soc.* 37, 668; JAPP, WILCOCK, *Soc.* 39, 225 lies: JAPP, WILCOCK, *Soc.* 37, 668; 39, 225.
„ 446 „ 26 v. u. ist einzuschalten: Aus Phenanthrenchinon und Benzylamin (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* 67, 46).
„ 446 „ 14 v. u. statt: Cinnamenyldiphenylenoxyd lies: Cinnamenyldiphenylenoxazol.
„ 447 „ 16 v. u. statt: die Verbindung $C_{17}H_{12}O$ lies: Methyldiphenylenfuran.
„ 448 „ 17 v. u. statt: 191° lies: 181°.
„ 449 „ 18 v. u. statt: *A.* 234, . . lies: *A.* 240.
„ 449 „ 5 v. u. statt: *A.* 241, . . . lies: 240, . . .
„ 453 „ 14 v. u. statt: $C_{18}H_{16}H_4$ lies: $C_{18}H_{16}O_4$.
„ 453 „ 14 v. u. statt: Nepadin lies: Nepodin.
„ 456 „ 1 v. u., sowie S. 457 Z. 8, 10 u. 16 v. o. lies überall *A.* 240, . . statt: *A.* 241, . .
„ 460 „ 15 v. u. statt: 145° lies: 154°.
„ 466 „ 10 v. u. statt: Aethylmethyläther lies: Aethylmenthyläther.
„ 494 „ 24 v. o. statt: $C_{10}H_{14}Cl(NO_2)$ lies: $C_{10}H_{14}Cl(NO_2).O$.
„ 496 „ 20 v. o. statt: 878 lies: 778.
„ 500 „ 18 v. o. statt: . . . und das Salz $C_{12}H_{19}N.HJ$ lies: und Methylcampheriminhydrojodid $C_{10}H_{16}.N(CH_3).HJ$.
„ 504 „ 6 v. o. statt: 1912 lies: 1921.
„ 508 „ 15 v. o. statt: *B.* 253, . . . lies: *A.* 253, . . .
„ 509 „ 8—10 v. u. ist zu streichen. Es ist eine Wiederholung von S. 510 Z. 1 v. o.
„ 513 „ 6 v. u. statt: *A.* 3, . . . lies: *A.* 8, ...
„ 516 „ 15—16 v. o. statt der dort gegebenen Formelbilder, Konstitution: . . . . lies:



(WAGNER, *B.* 27, 1651; BAEYER, *B.* 29, 13).

„ 525 „ 8 v. o. statt: *B.* 245, . . lies: *A.* 245, . . .
„ 527 „ 12 v. u. statt: Dichlorpentindihydrochlorid lies: Dichlordipentindihydrochlorid.
„ 533 „ 18 v. u. statt: *B.* 14, 452 lies: *B.* 11, 452.
„ 537 „ 13 v. u. statt: *A.* 238, 25 lies: *A.* 238, 85.
„ 541 „ 9 v. u. das Zeichen [2] ist zu streichen.
„ 546 „ 19 v. o. statt: 25° lies: 52°.
„ 553 „ 2 v. o. statt: 828 lies: 328.
„ 561 „ 14 v. u. statt: *B.* 28 . . lies: *B.* 29 . .
„ 563 „ 6 v. u. statt: *M.* 15, 15 lies: *M.* 15, 514).
„ 571 „ 8 v. u. statt: $C_{17}H_{14}(NO_2)_4O_7$ lies: $C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_7$.
„ 575 „ 10 v. u. statt: *B.* 2, 170 lies: *R.* 2, 170.
„ 578 „ 17 v. o. statt: *B.* 5, 815 lies: *B.* 8, 515.
„ 581 „ 21 v. u. statt: 170° lies: 175°.
„ 582 „ 16—26 v. u. Der Abschnitt: Nr. 29. Glykosid . . . gehört auf S. 593 Z. 3 v. o. und ist hier einzutragen.
„ 582 „ 18 u. 19 v. u. statt: $C_{26}H_{22}O_6$ lies: $C_{26}H_{44}O_6$.

Seite 583 Zeile 1 v. o. statt: *J.* 1850, . . . lies: *J.* 1860, . . .

„ 585 „ 20 v. u. statt: *Z.* 1886, . . . lies: *Z.* 1866, . . ,

„ 587 „ 18 v. o. statt: $C_{34}H_{30}O_{47}$ lies: $C_{34}H_{30}O_{17}$.

„ 593 „ 16 v. o. statt: *A.* 133, . . lies: *A.* 135, . . .

„ 600 „ 4 v. o. statt: $C_{28}H_{34}O_{11}$ lies: $C_{27}H_{34}O_{11}$.

„ 611 „ 6 u. 7 v. o. statt: Saporetin lies: Sapotiretin.

„ 613 „ 19 v. u. statt: $C_{29}H_{24}O_{11}$ lies: $C_{21}H_{24}O_{11}$.

„ 615 „ 23 v. o. statt: Violaqueretirin lies: Violaquercitrin.

„ 615 „ 27 v. o. statt: $C_{33}H_{50}O_{25}$ lies: $C_{37}H_{50}O_{25}$.

„ 617 „ 4 v. u. statt: Aloëtin lies: Aloëtinsäure.

„ 621 „ 23 v. u. statt: $C_{44}H_{36}O_{16} = C_{68}H_{48}O_{16}(C_2H_5)_4$ lies: $C_{44}H_{68}O_{16} = C_{36}H_{48}O_{16}(C_2H_5)_4$.

„ 623 „ 9 v. o. statt: Dibromcantharidinphenylhydrazon lies: Cantharidinphenylhydrazondibromid.

„ 633 „ 9 v. u. statt: $C_{22}H_{22}O_{16}$ lies: $C_{32}H_{22}O_{16}$.

„ 635 „ 17 v. u. statt: Lapersitin lies: Laserpitin.

„ 641 „ 12 v. u. ist einzuschalten: Schmelzp.: 230°.

„ 645 „ 24 v. u. statt: $C_{23}H_{26}O_5$ lies: $C_{32}H_{26}O_5$.

„ 653 „ 15 v. u. statt: *A.* 17, . . lies: *B.* 17, . . .

„ 653 „ 12 v. u. statt: *B.* 23, . . lies: *B.* 22, . . .

„ 654 „ 2 v. o. statt: 7, 528 lies: 27, 528.

„ 655 „ 23 v. o. statt: 1550 lies: 1556.

„ 656 „ 12 v. o. statt: *B.* 25, 23 lies: *B.* 25, 22.

„ 656 „ 18 v. u. statt: *B.* 58, . . lies: *A.* 58, . . .

„ 682 „ 3 v. o. statt: $C_{26}H_{28}(C_3H_3O)_4O_{14}$ lies: $C_{26}H_{28}(C_2H_3O)_4O_{14}$.

„ 682 „ 8 v. u. statt: $C_{40}H_{28}O_{16}$ lies: $C_{40}H_{38}O_{16}$.

„ 683 „ 5 v. u. statt: Tetrabrommorinmethyläther lies: Tetrabrommorinäthyläther.

„ 686 „ 17 v. u. statt: Katechusretin lies: Katechuretin.

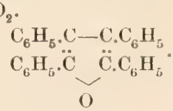
„ 691 „ 6 v. u. statt: 3, 5-Dibromdinitrofuran lies: 3, 4-Dibromdinitrofuran.

„ 692 „ 1 v. o. statt: 3, 5-Dibromfuransulfonsäure lies: 2, 5-Dibromfuransulfonsäure.

„ 692 „ 6 v. o. lies: 2, 5-Chlorbromfuran-3-Sulfonsäure.

„ 693 „ 3 v. o. statt: $C_{12}H_4Br_2O$ lies: $C_{12}H_4Br_2O_2$.

„ 695 „ 24 v. o. Die Formel ist so zu schreiben:



„ 699 „ 11—12 v. o. gehört auf S. 700 Z. 16—17 v. o.

„ 701 „ 6—7 v. o. gehört auf S. 701 Z. 23—24 v. o.

„ 708 „ 25 u. 28 v. u. statt: $C_7H_6Cl_2O_3$ lies: $C_7H_6Cl_2O_2$.

„ 711 „ 2 v. u. statt: *B.* 38, . . . lies: *B.* 28, . . .

„ 711 „ 25 u. 26 v. u. ist einzuschalten: *B.* 28, 2254 und statt: Acetylderivat lies: Essigfurfurcyanakrylsäureanhydrid.

„ 712 „ 10 v. o. statt: Methylfurfuramylsäure lies: Methylfurfurakrylsäure.

„ 713 „ 3 v. u. Der Satz: „Bei raschem Erhitzen . . . $C_6H_4O_5$". ist zu streichen.

„ 714 „ 12 v. o. statt: $C_4H_3O.CH_2.CH(CO.OCH_3).CH_2.CO_2H$ lies: $C_4H_3O.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$.

„ 714 „ 13 v. o. hinter 347, ist einzuschalten: 351.

„ 714 „ 24 v. o. statt: $C_4H_3O.CH{:}CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus Lävulinsäure und Natronlauge . . . lies: $C_4H_3O.CH{:}CH.CO.C_2H_4.CO_2H$. *B.* Aus Lävulinsäure, Furfurol und Natronlauge . . . .

„ 718 „ 28 v. o. statt: $C_8H_4N_3O$ lies: $C_8H_4N_2O$.

„ 719 „ 16 v. u. statt: $Pb.\bar{A}_2$ + lies: $Pb.\bar{A}_2$.

„ 720 „ 5 v. o. ist am Schlusse der rationellen Formel statt: $CH(CO_2)_2$ zu schreiben: $CH(CO_2H)_2$.

„ 720 „ 9 v. o. statt: $C_{10}H_{20}O_6$ lies: $C_{10}H_{10}O_6$.

„ 724 „ 23 v. o. statt: 168—189° lies: 168—169°.

„ 725 „ 24 v. u. statt: $C_{12}H_{11}NO$ lies: $C_{12}H_{11}NO_2$.

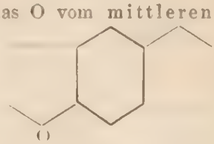
„ 725 „ 31 v. u. statt: 75). lies: 2575).

„ 726 „ 10 u. [illegible]: Maltol. Bereits in Bd. II, S. 1018 theilweise beschrieben, daher mit dem dort angeführten zu vereinigen. Aufserdem ist einzuschalten: Monokline (OSANN, *B.* 28, 34) Prismen und Tafeln.

„ 728 „ 7 v. o. statt: $C_{10}H_9NO_2$ lies: $C_{10}H_9NO_3$.

„ 728 „ 23 v. o. statt: $C_{10}H_7(C_2H_5O)O_4$ lies: $C_{10}H_7(C_2H_3O)O_4$.

„ 728 „ 12 v. u. hinter: Schmelzp.: 67° ist einzuschalten: Siedep.: 330°.

Seite 729 Zeile 15 v. o. statt: $C_{10}H_6O_2.Br_8$ lies: $C_{10}H_6O_4.Br_8$.
„ 729 „ 14 v. u. statt: 289 lies: 229.
„ 731 „ 15 v. u. ist in der rationellen Formel das Ende rechts so zu schreiben:
$C.CH_3$
$C.CO_2H$.
„ 733 „ 10 v. o. statt: $C_9H_6O_4$ lies: C_8H_6O.
„ 735 „ 23 v. o. ist in der rationellen Formel das O vom mittleren Sechseck an das linke Fünfeck zu setzen:  .
„ 736 „ 6 v. u. ist einzuschalten: Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 150°.
„ 737 „ 1 v. o. statt: Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 150°, . . . lies: Schmilzt bei 180°, . . .
„ 737 „ 10 v. o. ist in der rationellen Formel dreimal statt: $C.CO_2H$ zu schreiben: CH.
„ 741 „ 27 v. o. statt: *G.* 18, 3029 lies: *B.* 18, 3029.
„ 742 „ 15 v. o. statt: *B.* 7, 799 lies: *B.* 17, 799.
„ 743 „ 20 v. o. statt: $C_4H_3Br_2OSO_2$ lies: $C_4H_3Br_2NS_2O_2$.
„ 744 „ 4 v. o. statt: Thiophen lies: Nitrothiophen und statt: 584 lies: 534.
„ 746 „ 15 v. o. statt: $C_6H_8Br_2$ lies: $C_6H_6Br_2S$.
„ 747 „ 10 v. u. statt: $C_{12}H_{22}S$ lies: $C_{13}H_{22}S$.
„ 748 „ 13 v. u. statt: *B.* 22, . . . lies: *B.* 20, . . .
„ 750 „ 27 v. u. statt: *A.* 135, . . . lies: *A.* 153, . . .
„ 751 „ 17 v. o. statt: 2,5-Dithiënyl lies: 2,2¹-Dithiënyl.
„ 751 „ 12—15 v. o. gehört auf S. 751 zwischen Z. 3—4 v. o.
„ 752 „ 12 v. o. statt: 3,4-Dithiënyl lies: 3,3¹-Dithiënyl.
„ 759 „ 11 v. o. statt: Phenylthiënylglyoxylsäure lies: Propylthiënylglyoxylsäure.
„ 761 „ 1 v. o. statt: $C_8H_7NSO_4$ lies: $C_5H_5NSO_3$.
„ 764 „ 23 v. u. statt: C_7H_9NS lies: C_7H_9NSO.
„ 765 „ 25 v. o. statt: $C_8H_{11}NO$ lies: $C_8H_{11}NSO$.
„ 766 „ 12 v. o. statt: $C_{10}H_{14}SO_3$ lies: $C_{10}H_{14}SO$.
„ 769 „ 15 v. o. statt: Phenydithiënyl lies: Phenyldithiënyl.
„ 778 „ 2 und 3 v. o. statt: $C_{21}H_{11}NO_3$ lies: $C_{21}H_{21}NO_3$.
„ 778 „ 24 v. o. statt: Galipedin lies: Galipidin.
„ 779 „ 2 v. o. statt: 320 lies: 220.
„ 780 „ 10 v. u. statt: $C_{22}H_{30}N_2O$ lies: $C_{22}H_{30}N_2O_2$.
„ 789 „ 23 v. u. statt: Krystallpulver lies: . — $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, glasglänzende Krystalle.
„ 791 „ 4 v. o. statt: 121° lies: 127°.
„ 815 „ 4 v. o. statt: Tolychinin lies: Tolylchinin.
„ 815 „ 28 v. o. statt: *A. ch.* [7] 127 lies; *A. ch.* [7] 7, 127.
„ 829 „ 24—26 v. o. ist zu streichen.
„ 825 „ 14 v. o. statt: *A.* 96, . . lies: *A.* 90, . . .
„ 825 „ 30 v. o. statt: C_2H_2J lies: C_2H_5J.
„ 842 „ 3 v. u. statt: Methylpyridincarbonsäure lies: Methylpiperidincarbonsäure.
„ 900 „ 29 v. o. ist einzuschalten: Oxalat $(C_{20}H_{23}NO_3)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$.
„ 905 „ 20 v. o. statt: morphimetin lies: mophimethin.
„ 905 „ 18 v. u. statt: 1147 lies: 1146.
„ 910 ist zwischen Z. 17—18 v. o. einzuschalten: Nach FREUND (*B.* 27, 2961) ist Thebenin $C_{18}H_{19}NO_3$ und liefert, mit CH_3J, die bei 210° schmelzende Verbindung $C_{20}H_{24}NO_3J$, welche, in der Kalischmelze, in Trimethylamin und Thebenol $C_{17}H_{14}O$ (Schmelzp.: 186°) zerfällt.
„ 911 „ 27 v. o. statt: $C_{34}H_{34}N_2O_6(CH_3.OH)_2$ . . . lies: $C_{34}H_{36}N_2O_6(CH_3.OH)_2$ . . . .
„ 919 „ 19 v. o. statt: $C_{11}H_8BrNO_3.Cl.AuCl_3$ lies: $C_{11}H_8BrNO_3.CH_3Cl.AuCl_3$.
„ 921 „ 22 v. o. statt: *A.* 218, . . . lies: *A.* 212, . . .
„ 922 „ 16 v. u. statt: 250° lies: 205°.
„ 924 „ 31 v. u. statt: *B.*, . . . lies: *Bl.* . . .
„ 939 „ 10 v. o. ist einzuschalten: *R.* 14, 232.
„ 939 „ 15, 20, 22, 23, 24 u. 26 v. o. ist in den Formeln überall O_2 zu setzen statt O.
„ 944 „ 14 v. o. statt: $C_{10}H_9N_2O_4$ lies: $C_{10}H_9N_3O_4$.
„ 944 „ 15 v. o. statt: $(CH)_2.C_9$ . . . lies: $(OH)_2.C_9$ . . .
„ 949 „ 2 v. o. statt: *J.* 1851, . . . lies: *J.* 1861, . . .
„ 950 „ 19 v. u. hinter: (kor.) ist einzuschalten: (W., L.); 240—246° (SALZBERGER).

Seite 950 Zeile 28 v. u. hinter: 231—237⁰ ist einzuschalten: (W., L.); 238—242⁰ (SALZBERGER, *B.* 23 [2] 699).

„ 952 „ 25 v. o. die hier gegebene rationelle Formel ist durch folgende zu ersetzen:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO.C.NH\\ NH\text{---}\ddot{C}\;.\;N\end{matrix}\right\rangle CH.$$

„ 953 „ 1 v. u. Die Formel ist folgendermafsen umzuändern: $CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO.C.N.CH_3\\ NH\text{---}\ddot{C}.N\end{matrix}\right\rangle CH.$

„ 954 „ 31 v. o. Die Formel ist so zu schreiben: $CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO.C.N.CH_3\\ N(CH_3).\ddot{C}.N\end{matrix}\right\rangle CH.$

„ 955 „ 21 v. u. statt: Jodmethalat lies: Jodmethylat.

„ 956 „ 20 v. o. statt: Hypoäthyltheobromid lies: Hypoäthyltheobromin.

„ 956 Die auf Z. 8 u. 30 v. u. gegebenen Formeln sind durch folgende zu ersetzen:

$$CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).CO.C.NH\\ N(CH_3)\text{---}\ddot{C}\;.\;N\end{matrix}\right\rangle CCl \quad \text{und} \quad CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).CO.C.NH\\ N(CH_3)\text{---}\ddot{C}\;.\;N\end{matrix}\right\rangle CH.$$

„ 957 Zeile 9 v. o. Die rationelle Formel ist so zu schreiben:

$$CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).CO.C.N(CH_3)\\ N(CH_3)\text{---}\ddot{C}.N\end{matrix}\right\rangle CH.$$

„ 961 „ 1 v. o. Die rationelle Formel ist zu ersetzen durch:

$$CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).CO.C.N(CH_3)\\ N(CH_3)\text{---}\ddot{C}.NH\end{matrix}\right\rangle CO.$$

„ 961 „ 21 v. o. Die rationelle Formel ist zu ersetzen durch:

$$CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).CO.C(OCH_3).N(CH_3)\\ N(CH_3)\quad \ddot{C}(OCH_3).NH\end{matrix}\right\rangle CO.$$

„ 965 „ 3 v. o. Die rationellen Formeln sind zu ersetzen durch:

$$NH:C\left\langle\begin{matrix}NH.CO.C.NH\\ NH\text{---}\ddot{C}\;.\;N\end{matrix}\right\rangle CH.$$

„ 967 „ 13 v. o. Die rationellen Formeln sind zu ersetzen durch:

$$CH\left\langle\begin{matrix}NH.CO.C.NH\\ N\qquad \ddot{C}\;.\;N\end{matrix}\right\rangle CH.$$